

REFENXI YU LIANGREYI  
JI QI YINGYONG

# 热分析与 量热仪 及其应用

第二版

刘振海 徐国华 张洪林 等编著



化学工业出版社

本公司通过ISO9001企业认证

上海祖发实业有限公司是一家以一批教授、高工（其中有国务院特殊津贴享受者）为技术依托，专业从事研制、生产、销售各类热分析仪器的企业。

ZF-DSC-D1和ZF-DSC-D2差示扫描量热仪是一种广泛应用于大中专院校、科研单位、工矿企业的常规热分析仪器。用于氧化诱导期、熔点、焓变、玻璃化温度、相变温度、动力学参数等测定方面的研究；测定有机、无机材料在程序温度控制下产生物理或化学性质变化时所发生的热效应与相应温度。是企业进行CQC、3C等资质认证的必备测试仪器，如“氧化诱导期”的测试已被纳入压力管道行业强检范围（见国质检【2006】148号文件）。

## 上海祖发

## 热分析仪器

**正** — 专业

**真** — 分析

**准** — 控制



### 技术性能

- ★ 炉体小型化，快速升、降温度；（温度可快速降至-100℃）
- ★ 采用高分辨率A/D（24bit）；
- ★ 智能化自适应单片微处理机的温度控制系统；
- ★ 测温 and 控温采用贴片镀膜技术，温度读数精度高，长期恒温精度可达0.1℃；
- ★ 差热信号采集采用贴膜传感技术，极大提高信号灵敏度，降低信号噪声；
- ★ 采用数字气体质量流量计，由计算机控制气路的切换和控制流量大小；
- ★ 操作方法简单，无需面板操作，全部在计算机界面上操作；
- ★ 计算机数据处理系统具有专用氧化诱导期、熔点、焓变、玻璃化温度、相变温度、动力学参数等测定的软件，在计算机屏幕上实时显示采集的各参量数据和曲线，图形可以保存和打印。



ISBN 978-7-122-09689-0



9 787122 096890 >

## 上海祖发实业有限公司

上海市漕河泾开发区桂平路470号12号楼5楼(200233)

电话：021-64855682 邮箱：info@zufa.com.cn

传真：021-64852592 网址：www.zufa.com.cn

销售分类建议：

化学 / 分析化学与分析技术

定价：39.00 元



# 热分析 量热仪及其应用

第二版

刘振海 徐国华 张洪林 杨腊虎 蒋引珊 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地介绍了各类热分析与量热仪的原理、基本结构、元件和单元；各类热分析与量热仪及标志仪器性能的各项指标；表征实验数据质量的各项参数；影响实验结果的各种因素和各项标准实验方法；数据库的建立、维护与查询，以及计算机病毒的一般性常识；并以聚合物、药物和矿物为例，列举了典型应用，以及微量量热技术在诸多方面的应用；仪器的常见故障处理等。

本书可供热分析与量热学科研究与技术人员阅读，也可供大专院校、科研单位、工厂等有关人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

热分析与量热仪及其应用/刘振海，徐国华，张洪林等编著. —2版. —北京：化学工业出版社，2010.12  
ISBN 978-7-122-09689-0

I. 热… II. ①刘… ②徐… ③张… III. 热分析仪  
IV. TH831

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 201994 号

---

责任编辑：杜进祥  
责任校对：蒋 宇

文字编辑：向 东  
装帧设计：关 飞

---

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装：北京云浩印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 12 1/4 字数 488 千字

2011 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888 (传真：010-64519686)

售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：39.00 元

版权所有 违者必究

# 第一版前言

20 世纪 50 年代后期,随着高分子工业的兴起,在我国一些科研院所和高等学校自行设计和试制了温度-形变曲线仪、热天平(TG)、差热分析仪(DTA)以及扭秤分析仪(TBA)和线膨胀仪、热释光仪(TL)等。到了 20 世纪 60~70 年代,先后由北京光学仪器厂和上海天平仪器厂推出了商品 TG-DTA 热分析仪和差示扫描量热仪(DSC)。同时从英国、日本、美国等陆续引进了一些商品热分析仪。随后,热分析仪与量热仪的研发取得了长足的发展,这类分析仪器已几度更新。

在近半个世纪的漫长岁月里,我们或参加了某些自制或商品热分析仪的研发,或从事热分析(量热)方法在某些领域的应用。并根据数十年的积累,分别出版了如下专著(译著)(按出版时间依次列出):

热分析(神户博太郎等著,刘振海等译.化学工业出版社,1982;1985 重印)

常用热分析仪器(徐国华,袁靖.上海科学技术出版社,1990)

分析仪器原理与应用(马树方,徐国华,彭少华.华东化工学院出版社,1990)

热分析导论(刘振海等.化学工业出版社,1991)

分析化学手册 第六分册 热分析(刘振海等.化学工业出版社,1994)

Handbook of Thermal Analysis (T. Hatakeyama, Liu Zhenhai, et al. John Wiley & Sons, 1998)

分析化学手册(第二版).第八分册 热分析(刘振海等.化学工业出版社,2000)

热分析动力学(胡荣祖,史启祯,张洪林等.科学出版社,

2001)

聚合物量热测定 (刘振海, 崑山立子, 陈学思, 化学工业出版社, 2002)

物理化学实验 (顾月姝, 张洪林等, 化学工业出版社, 2004)

仪器分析导论 第1—4册 (泉美治等著, 刘振海, 李春鸿, 张建国译, 化学工业出版社, 2005)

我们是热分析与量热学这一科学园地里的园丁, 祝愿在该领域广大同仁的辛勤耕耘下结出更加丰硕的成果。

本书主要由徐国华、刘振海、张洪林编写, 杨腊虎、蒋引珊和徐皖育曾分别撰写了热分析在药物、地质学和含能材料方面的应用, 后考虑全书的总体设计未能收入。

于2005年5月, 我们对初稿进行了共同修改, 最后由刘振海定稿。

本书在编写过程中, 钱义祥、何蓉、杨大中、袁钺范、李建慧、蔡正干、刘义、陆立明、杨艳俊、孙立鑫和李潞等提供了大量的宝贵资料。化学工业出版社编辑付出了大量的辛勤劳动, 在此一并表示诚挚的谢意。

热分析与量热仪种类繁多, 应用广泛, 我们虽然在该领域工作多年, 但毕竟接触的方面有限, 对书中的有些内容缺乏深入的了解, 部分内容会有欠妥之处, 敬希同行和广大读者批评指正。

编著者

2005年10月

# 前 言

《热分析与量热仪及其应用》与第一版《热分析仪器》相比，做了较大的修订和增补。

增补了常用热分析（DSC，TG）仪器的检定规程和指标、验收方法和标定等内容，使读者易于评价仪器的优劣和掌握一些规范操作。

现代热分析仪器绝大多数配置计算机，用以数据采集、存贮和数据处理等，而计算机常常受到病毒的感染，使热分析仪器不能正常工作，为此在书中简明叙述了计算机病毒的一些基本知识以及如何避免或减少计算机病毒感染。

现代热分析仪器大多应用数据库技术，数据库技术和数据处理已成为计算机的核心。本书简单介绍数据库管理系统的功能以及数据库的建立与维护。

近年以瑞士 Mettler Toledo 公司为代表开发了一种称作 TOPEM 的多频温度调制差示扫描量热技术，仅一次实验便可测定准稳态比热容和宽频范围的频率依赖的复合比热容（实部比热容和虚部比热容）。而且，从测试的数据中直接测定显热流和潜热流，直接对应于可逆热流和不可逆热流，简述该项技术的原理。

在量热学部分介绍量热学的基本原理及微量量热仪的分类。扼要介绍热分析在药物、矿物和高聚物等方面以及量热技术在生物化学等方面的应用。以高聚物热分析为例，阐述其在表征聚合物转变、反应和特性参数方面不可替代的作用。

常见微量量热仪的性能和技术指标与微量量热技术在微生物生长最佳条件、中西药物作用下的微生物代谢过程的热动力学、非平衡非线性化学振荡体系、单底物（纤维素、淀粉）酶催化反应的热动力学、萃取剂性质及溶剂萃取的热动力学、化学反应的热动力学、溶液中表面活性剂性质、蛋白质模型分子体系溶液热力学、非



水溶剂反向胶束酶催化、热力学数据的测定和化学工程等方面的应用。

热分析在药物质量、熔点测定、纯度测定、多晶型测量、溶剂化物和水分的测量、热（解）动力学、药物制剂、中药、药用高分子等方面的应用。

热分析在地质方面的应用部分主要介绍差热、热重方法对矿物的物相鉴定、岩石样品中具有热特性矿物的定量分析方法。介绍自然界中普遍存在的矿物类质同相、有序度、矿物成因以及含水矿物中水的存在形式等问题的热分析研究方法。

本书由徐国华（热分析仪原理、结构和若干技术问题）、刘振海（标准与规范、影响因素、数据表达和聚合物热分析）、张洪林（量热仪与应用）、杨腊虎（药物热分析）、蒋引珊（矿物热分析）编写。最后由刘振海定稿。

上海精密科学仪器厂、北京恒久科学仪器厂、南京大展机电技术研究所、上海稀热平科学仪器公司以及世界各国热分析仪器厂商，诸如 Mettler、TA、Perkin-Elmer、Netzsch、Setarum、精工、理学电机、岛津、新科等提供了许多宝贵的资料，使之更好地反映了近年热分析技术的进展；化学工业出版社的工作人员为本书的出版付出了辛勤劳动。在此一并表示诚挚的谢意。

编者

2010 年 10 月

# 目 录

第1章 绪论 .....	1
1.1 概述 .....	1
1.1.1 有关热分析的学术著作和文献综述 .....	1
1.1.2 热分析技术的发展 .....	1
1.1.3 实验条件对热分析测量结果的影响和相应标准的 制定 .....	2
1.1.4 聚合物及其共混物的相行为——结晶、熔融、玻璃化 和热焓松弛 .....	2
1.1.5 热分析在表征化学反应方面的应用 .....	7
1.1.6 物质特性参数的测定 .....	10
1.2 热分析与量热学术语 .....	12
1.2.1 热分析与量热方法的定义 .....	12
1.2.2 与热分析实验有关的某些术语 .....	14
1.2.3 热分析数据表达的术语 .....	15
1.3 量热学简述 .....	17
1.3.1 量热学的发展 .....	17
1.3.2 量热学基本原理 .....	22
1.3.3 传热学原理 .....	24
1.4 热分析仪 .....	26
1.4.1 热分析仪的演变与发展 .....	26
1.4.2 热分析仪器的基本结构单元 .....	29
1.5 商品化热分析仪器的技术指标和特点 .....	31
1.6 典型热分析仪器的调校 .....	38
1.6.1 温度预校正功能 .....	38
1.6.2 仪器的温度校正 .....	39

1.6.3	仪器校正 .....	41
1.6.4	单一热天平的标定 .....	45
1.6.5	TMA 的标定 .....	47
1.7	热分析仪器的检验 .....	50
1.7.1	基线漂移的检验 .....	50
1.7.2	升温曲线的等速性 .....	51
1.7.3	转变温度的检验 .....	51
1.7.4	噪声的检验 .....	52
1.7.5	灵敏度的检验 .....	52
1.7.6	分辨率的检验 .....	53
1.7.7	热量、质量、位移的校验 .....	54
1.8	热分析曲线与热分析数据基本特性的标志 .....	55
1.8.1	热分析的测量结果 .....	55
1.8.2	热分析实验 .....	57
1.8.3	热分析仪器与实验结果的质量表征 .....	57
	参考文献 .....	59
<b>第2章</b>	<b>热分析仪器常用传感器及电子电路 .....</b>	<b>62</b>
2.1	常用传感器 .....	62
2.1.1	差动变压器 .....	62
2.1.2	发光二极管与光敏三极管 .....	64
2.1.3	热电偶与热电堆 .....	68
2.1.4	热敏电阻 .....	76
2.2	常用电子器件和电路 .....	78
2.2.1	场效应管 .....	78
2.2.2	可控硅 .....	82
2.2.3	集成运算电路 .....	85
2.2.4	PID 参数的调整方法 .....	92
2.2.5	热电偶线性化 .....	96
	参考文献 .....	98
<b>第3章</b>	<b>常用热分析仪与量热仪的原理和基本结构 .....</b>	<b>99</b>
3.1	热重分析仪 .....	99

3.1.1	热重分析仪的主要组成部分 .....	99
3.1.2	按试样与天平刀线之间的相对位置分类 .....	101
3.1.3	横梁的支撑形式 .....	102
3.1.4	回零式天平 .....	103
3.1.5	称重电路 .....	110
3.1.6	高分辨热重分析仪 .....	110
3.2	差热分析仪 .....	112
3.2.1	差热分析的理论基础 .....	113
3.2.2	峰面积的选定和转变温度的确定 .....	118
3.2.3	几种 DTA 样品支架 .....	120
3.2.4	差热炉的炉体结构 .....	121
3.2.5	差热放大器 .....	123
3.3	差示扫描量热仪 .....	125
3.3.1	热流式差示扫描量热仪 .....	125
3.3.2	热通量式差示扫描量热仪 .....	126
3.3.3	功率补偿式差示扫描量热仪 .....	129
3.3.4	差示扫描法的理论基础 .....	134
3.3.5	热阻对 DTA 和 DSC 曲线的影响 .....	135
3.4	调制式差示扫描量热仪 .....	137
3.5	热机械分析仪 .....	141
3.5.1	热机械分析仪的种类 .....	143
3.5.2	热机械分析仪的工作原理 .....	146
3.5.3	炉体 .....	147
3.5.4	几种探头及其应用 .....	148
3.6	动态热机械分析仪 .....	159
3.6.1	自由衰减振动式 .....	162
3.6.2	共振式 .....	163
3.6.3	非共振的强迫振动式 .....	168
3.6.4	动、静态热机械分析仪 .....	174
3.7	热分析联用 .....	178
3.7.1	同时联用热分析技术 .....	179
3.7.2	串级联用技术 .....	183
3.7.3	间断联用技术 .....	188

3.8 常用量热仪的分类和典型量热仪 .....	190
3.8.1 量热仪的分类 .....	190
3.8.2 典型量热仪 .....	193
3.8.3 几种常见的微量量热仪 .....	200
参考文献 .....	221
<b>第4章 热分析测量结果的影响因素 .....</b>	<b>223</b>
4.1 升温速率 .....	223
4.2 试样用量与粒度 .....	224
4.3 气氛 .....	226
4.4 浮力、对流和湍流 .....	229
4.5 试样容器及其温度梯度和试样各部位的反应程度 .....	230
4.6 装样的紧密程度 .....	231
4.7 样品的前处理、状态调节与取样 .....	231
参考文献 .....	233
<b>第5章 热分析与量热仪的计算机外围器件 .....</b>	<b>234</b>
5.1 模/数和数/模转换及数据实时采集 .....	234
5.1.1 D/A 转换器 .....	235
5.1.2 A/D 转换器 .....	236
5.1.3 数据实时采集 .....	243
5.2 曲线平滑和特征值的判别原理 .....	246
5.2.1 曲线平滑 .....	246
5.2.2 特征值的判别原理 .....	249
5.3 操作软件的常用功能 .....	252
5.4 温度程序的微机控制 .....	254
5.5 计算机病毒 .....	257
5.5.1 计算机病毒的特点 .....	257
5.5.2 计算机病毒的种类 .....	258
5.5.3 常用的杀毒软件 .....	259
参考文献 .....	259
<b>第6章 热分析标准与规范 .....</b>	<b>260</b>
6.1 差示扫描量热法(仪)(DSC)的标准与规范 .....	260



6.1.1	差示扫描量热法仪 (DSC) 通则 .....	261
6.1.2	玻璃化温度的 DSC 测定法 .....	267
6.1.3	熔融和结晶温度与熔融和结晶热的 DSC 测定法 .....	269
6.1.4	比热容的 DSC 测定法 .....	271
6.1.5	特定反应曲线温度与时间、反应热与反应程度 .....	276
6.1.6	氧化诱导期的 DSC 测定法 .....	282
6.1.7	结晶动力学的 DSC 测量法 .....	288
6.2	热重法 (TG) 的标准 .....	293
6.2.1	热重法 (TG) 通则 .....	293
6.2.2	动力学参数的 TG 测定法 .....	299
6.3	热机械分析 (TMA) 的标准 .....	303
6.3.1	热机械分析通则 .....	303
6.3.2	线热膨胀系数和玻璃化温度的测定 .....	305
6.3.3	针入温度的测定 .....	310
6.4	有关动态 (热) 机械分析 (DMA) 的 ISO 标准 .....	312
	参考文献 .....	316
<b>第 7 章</b>	<b>热分析仪器的维护与故障处理 .....</b>	<b>317</b>
7.1	热分析仪器工作的环境条件 .....	317
7.2	操作与保护 .....	318
7.3	炉体和样品支架的维护 .....	320
7.4	低温操作与维护 .....	321
7.4.1	液氮制冷 .....	321
7.4.2	机械制冷 .....	322
7.5	程序温控系统的故障与处理 .....	323
7.6	热分析主机系统的故障与处理 .....	324
7.7	气氛系统的故障与处理 .....	327
	参考文献 .....	330
<b>第 8 章</b>	<b>热分析在药物和矿物研究中的应用 .....</b>	<b>331</b>
8.1	热分析在药物质量研究中的应用 .....	331
8.1.1	药品的熔点测定 .....	331
8.1.2	药品的纯度测定 .....	332

8.1.3	药物多晶型测量 .....	332
8.1.4	药物的溶剂化物和水分的测量 .....	333
8.1.5	药物热(解)动力学 .....	334
8.1.6	药物制剂 .....	335
8.1.7	中药 .....	336
8.1.8	药用高分子 .....	336
8.2	热分析在矿物研究中的应用 .....	337
8.2.1	矿物鉴定 .....	337
8.2.2	矿物定量 .....	344
8.2.3	矿物类质同象的研究 .....	348
8.2.4	矿物有序度的研究 .....	351
8.2.5	矿物成因的研究 .....	353
8.2.6	确定矿物中水的存在形式 .....	355
8.2.7	矿物分解过程动力学参数的测定 .....	357
	参考文献 .....	357

## 第9章 微量量热技术的应用 .....

9.1	微生物的量热研究 .....	359
9.1.1	微生物的生长过程 .....	359
9.1.2	微生物生长的测量方法 .....	359
9.1.3	细菌生长的热动力学性质及规律研究 .....	360
9.2	中、西药物作用下的微生物的代谢过程 .....	362
9.2.1	合成药物(西药)作用下细菌生长代谢的影响 .....	362
9.2.2	中草药的抑菌作用 .....	362
9.2.3	中草药的促菌作用 .....	362
9.2.4	细菌耐药性研究 .....	363
9.3	非线性化学振荡体系研究 .....	364
9.3.1	BZ反应振荡体系 .....	364
9.3.2	微生物振荡体系 .....	365
9.3.3	萃取振荡体系 .....	365
9.3.4	中药参与的化学振荡体系 .....	366
9.4	酶催化及胶束酶催化反应的研究 .....	366
9.4.1	酶催化的水溶液体系 .....	367

9.4.2 非水溶液胶束酶催化反应体系 .....	367
9.5 萃取剂的性质及溶剂萃取热动力学研究 .....	368
9.5.1 萃取反应的热力学 .....	369
9.5.2 溶剂萃取的动力学 .....	369
9.5.3 萃取剂的性质研究 .....	370
9.6 化学反应的热动力学研究 .....	370
9.7 溶液中表面活性剂的热力学性质 .....	372
9.8 蛋白质模型分子溶液体系的热力学性质研究 .....	374
9.9 热力学数据的确定及在工农业方面的应用 .....	376
参考文献 .....	377
<b>第 10 章 DSC 的检定规程和 TG 的行业标准 .....</b>	<b>380</b>
10.1 DSC 的检定规程 .....	380
10.1.1 DSC 的检定指标 .....	380
10.1.2 DSC 的检定环境和条件 .....	383
10.2 TG 的行业标准 .....	384
参考文献 .....	388

# 第1章

## 绪 论

### 1.1 概述

热分析是仪器分析的一个重要分支,在聚合物、药物、矿物等诸多领域有极其广泛的应用。GB/T 6425—2008《热分析术语》将热分析定义为:“在程序控温(和一定气氛)下,测量物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术。”将“物理性质”具体化为质量、温度(差)、热量、力学量、声学量、光学量、电学量、磁学量等便构成了各种具体的热分析方法。热分析是涵盖表征物质与温度(或时间)有关性质的多种方法的总称。

现就近年来热分析技术与应用的进展做一简要概述。

#### 1.1.1 有关热分析的学术著作和文献综述

以聚合物为例,文献[3~18]系统阐述了热分析的基础理论与实践。Vyazovkin总结了2000~2007年间的850篇热分析文献,囊括了热分析在方法与校准、热力学、动力学、无机物、聚合物、含能材料、药物、生物化学和生物学等方面应用的重要进展(Analytical Chemistry 2002, 74: 2749-2762; 2004, 76: 3299-3312; 2006, 78: 3875-3886; 2008, 80: 4301-4316)。

#### 1.1.2 热分析技术的发展

近20年,热分析技术在如下方面取得了显著的进步。

(1) 温度调制式差示扫描量热法(modulated temperature differential scanning calorimetry, MTDSC) 这类方法是“在温度程序上叠加一个正弦或其他形式的温度程序,形成热流速率和温度信号的非线性调制的差示扫描量热法。这种方法可将热流速率及时分

解成可逆的热容成分（如玻璃化、熔化）和不可逆的动力学成分（如固化、挥发、分解）。”

(2) 随机温度调制 DSC (stochastic MTDSC) 对线性升(降)温程序施以随机温度调制, 可由一次实验测定准稳态比热容和在宽频范围与频率有关的复合比热容; 可将可逆与不可逆热流分离, 并分别与显热流与潜热流相关联。

与 DSC 相比 MTDSC 具有如下特点:

- ① 提高检测弱转变或熔化的灵敏度;
- ② 提高分辨率而不降低灵敏度;
- ③ 由一次实验直接测定比热容;
- ④ 更准确测定初始样品的结晶度。

(3) 超快速非绝热薄膜纳诺量热仪 (ultra-fast non-adiabatic membrane nano-calorimeter) 此种方法升(降)温速率可达  $10^6$  K/s、分辨率  $1\text{ nJ/K}$ 、试样量为纳克。采用该法可得到几乎为非晶态的聚乙烯。

(4) 微区热分析 ( $\mu$ TA) 这是将原子力显微镜与热分析 (诸如 DTA、TMA) 相结合的技术。

### 1.1.3 实验条件对热分析测量结果的影响和相应标准的制定

热分析的测量结果是非平衡值, 受许多实验因素的影响, 诸如升降温速率、试样量、气氛、样品的制备与取样等, 为了改善实验结果的重复性和再现性, 即自身的可重复性和相互间的可比性, 由 ISO、ASTM、DIN 和我国的国家与行业学会制定了一系列的热分析标准与规范 (详见本书的第 4 章和第 6 章), 这对于不同领域热分析的学术交流是十分必要的。

现主要依据笔者及其同事已发表的工作, 简要叙述热分析在聚合物表征方面的应用, 以此为示例 (热分析在药物和矿物方面的应用见本书第 8 章)。

### 1.1.4 聚合物及其共混物的相行为——结晶、熔融、玻璃化和热焓松弛

(1) 非晶态聚合物的相容性和相分离 相容聚合物共混物具有



均匀的非晶相，介于组成成分的  $T_g$  之间呈单一的玻璃化温度。图 1-1 表示聚（N-乙烯基-2-吡咯烷酮）（PVP）/ 聚氯乙烯（PVC）共混物由 DSC 测得的  $T_g$  数据，可见每个共混物均有单一的玻璃化温度，并随共混组成而变，PVP/PVC 共混物在整个组成范围都是相容的。

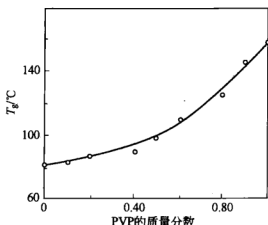


图 1-1 PVP/PVC 共混物  $T_g$  与组成的关系

图 1-1 的  $T_g$  与组成曲线是由如下的 Gordon-Taylor 方程预测的， $k$  值取 0.34：

$$T_g = (m_1 T_{g1} + k m_2 T_{g2}) / (m_1 + k m_2)$$

式中， $T_g$  是共混物的玻璃化温度； $T_{g1}$  和  $T_{g2}$  分别是组分 1 和组分 2 的玻璃化温度； $k$  是常数。

(2) 含结晶聚合物的相容共混物 这里是指含有一种结晶聚合物和含有两种结晶聚合物共混物的两组分体系，现以含有一种结晶聚合物的相容共混物为例，叙述其相容性。

图 1-2 表示由聚氧乙烯（PEO）和非晶态聚氨酯（PU）组成的相容共混物的二次升温 DSC 曲线。这些 DSC 曲线均明显呈现单一的玻璃化温度，并随组成而变。这就有力地说明共混物具有均匀的单一非晶相，两组分在非晶相是相容的。

(3) 结晶聚合物共混物的相分离——上临界相容温度和下临界相容温度 一个起始为均相的混合物，当降低体系温度至某一温度时，开始出现相分离，这一临界点称为上临界相容温度（upper critical solution temperature, UCST）与组成的关系曲线呈向上

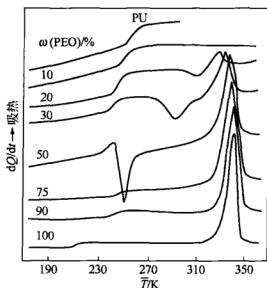


图 1-2 PEO/PU 共混物的 DSC 曲线

凸，最高点随分子量提高移向高温。然而，有许多相容的高聚合物-溶剂和聚合物-聚合物共混体系，溶解度随温度升高而降低，组成关系曲线呈向下凹，其临界点的温度称下临界相容温度（lower critical solution temperature, LCST），最低点随分子量提高移向低温。对于羧化度为 8%（摩尔分数）的羧化聚苯醚和聚苯乙烯共混体系曾观察到同时存在 UCST 和 LCST 的情况（图 1-3）。

为绘制该相图应注意以下几点：①聚合物-聚合物共混体系相平衡时间较长，尤其是柔性链聚合物，退火时间依不同聚合物而定，做热诱导相分离实验前，必须对其准相平衡时间有充分了解；②随时检查相分离行为是否可逆，避免热诱导过程发生不可逆的化学反应。

（4）PP-PEO 共混物的熔融和结晶行为 解孝林等曾研究聚丙烯（PP）/乙烯-辛烯共聚物（POE）共混物的熔融和结晶行为。图 1-4 表示 PP 和具有不同组成的 PP/POE 共混物的升温 DSC 曲线（升温速率 20℃/min）。共混物中 POE 的质量分数分别是 5%、10%、25%、30%、50% 和 75%，这些共混物分别以 PP5、PP10、PP25、PP30、PP50 和 PP75 表示。

在 PP/POE 共混物中 PP 的熔融终止温度和熔融峰温均随

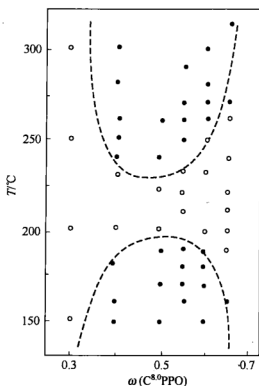


图 1-3 羧化 PPO/PS 固化体系的相图

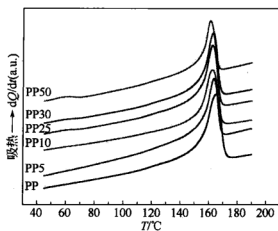


图 1-4 不同组成 PP/POE 共混物的升温 DSC 曲线

POE 的加入而降低, 这说明 PP 和 POE 之间存在较强的分子间相互作用。

图 1-5 表示 PP、POE 和 PP/POE 共混物的损耗因子 ( $\tan\delta$ )

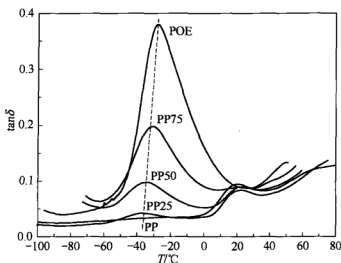


图 1-5 PP 和 PP/POE 共混物损耗因子随温度的变化

与温度的关系，可以看出纯 PP 和 POE 分别在 19.2℃ 和 -27.7℃ 呈现一个玻璃化转变峰；而 PP/POE 共混物呈现两个玻璃化转变峰，例如 PP/POE 25/75 共混物的  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$  分别处于 22.2℃ 和 -31.3℃，这也就是说共混物是由 PP 和 POE 相这样的多相构成的，随着共混物中 POE 含量的增加 POE 的玻璃化转变峰向高温移动，而共混物 PP 相的玻璃化转变峰则向低温移动。这些结果均表明 PP 和 POE 间存在某种相互作用，两聚合物是部分相容的，这与 McNally 等报道的流变学结果是一致的。

图 1-6 是 PP 和 PP5 以不同降温速率（5~30℃/min）测得的非等温结晶 DSC 曲线，其他共混物也表现出与 PP5 类似的行为。对于每个降温速率均可观察到单一的结晶放热峰，随着降温速率的提高放热峰曲线变宽，并向低温移动，这是由于结晶是一个缓慢过程，高分子链和链段重排，移向晶格。另外，高分子链和链段的移动性在低温变弱，致使结晶峰变宽。

(5) 玻璃化转变与热弛松弛的分离 图 1-7 表明随着降温速率的提高弛松效应变小，由该实验看，如降温速率比升温速（10K/min）快，则无弛松峰。与降温速率相比，升温速率越快，则弛松峰越大。

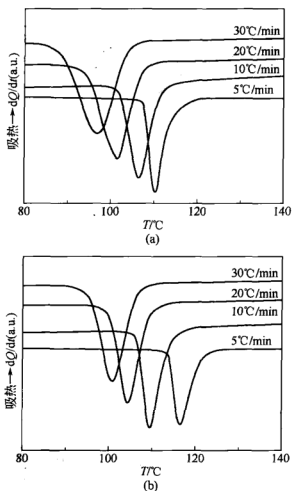


图 1-6 PP(a) 和 PP5(b) 从熔融态以不同速率降温的非等温结晶 DSC 曲线

ADSC 可以将可逆效应与不可逆效应分离开，即玻璃化转变与相互覆盖的熔松弛分开（见图 1-8）。

一般而言，可逆效应是那些能跟得上升温速率变化的效应，如热容（即玻璃化转变时的  $C_p$  变化）。不可逆效应是那些跟不上调制的效应，如熔松弛、结晶和化学反应。

此外，可以观测结晶过程、测定自由体积、表面自由能和计算等温和非等温动力学参数。

### 1.1.5 热分析在表征化学反应方面的应用

(1) 几种芳香四羧基酯化物铵盐的酰胺化与酰亚胺化 聚酰亚



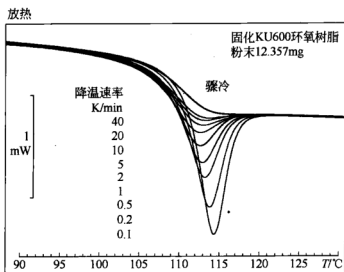


图 1-7 以不同速率降温的环氧粉末试样的  
升温 DSC 曲线 (升温速率 10K/min)

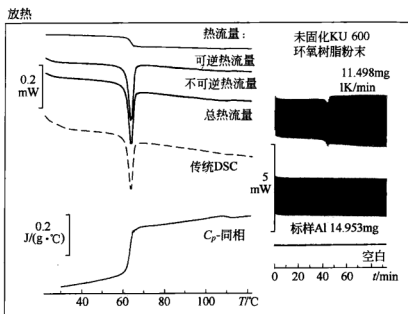


图 1-8 未固化环氧粉末 (KU 600) 的 ADSC 曲线

胺是一类热稳定聚合物，但酰亚胺化（环化）程度影响其热稳定性。通常是采用红外光谱法（IR）研究聚酰胺酸的酰亚胺化反应，将样品在高温（例如约 300℃）加热一定时间取作完全环化的

标准。

聚酰胺酸的合成经常是在如 *N,N*-二甲基乙酰胺或 *N,N*-二甲基甲酰胺之类的极性溶剂中进行, 这些溶剂的沸点与 A-I 化过程的温度相近, 故而在热分析时难于区分失水环化和溶剂挥发。我们曾报道, 以甲醇为溶剂制备铵盐, 利用热分析 (TG、DTA 和 DSC) 和 IR 技术研究其 A-I 化过程。在程序升温下测得铵盐的酰亚胺化 (环化) 程度是 87%~93%, 由 DSC 曲线测得的 A-I 化过程的活化能分别是 125kJ/mol 和 250kJ/mol。由热分析曲线和红外吸收光谱可以看出, 酰胺化和酰亚胺化过程有所覆盖, 即酰胺化过程尚未完成之前, 就出现了酰亚胺化过程。

(2) 端乙炔基苯砜和端乙炔基苯酮的热聚合和热稳定性 两种双[4-(4'-乙炔基苯氧基)苯基]砜 ( $K_s, K_f$ ) 和双[4-(4'-乙炔基苯氧基)苯基]酮 ( $K_c$ ) 的热稳定性表明, 这类单体的热聚合温度范围是 155~327°C, 与单体的化学结构有关 (见图 1-9)。

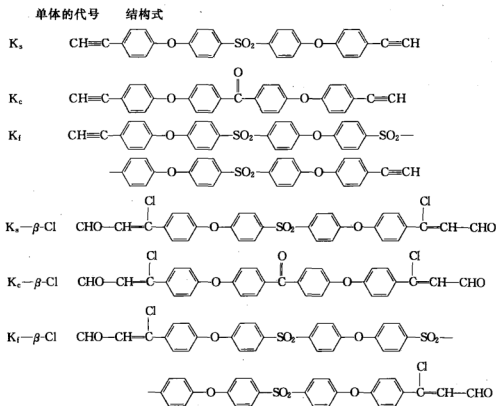


图 1-9  $K_s$ 、 $K_f$  和  $K_c$  的化学结构

由 DSC 测得的单体  $K_s$ 、 $K_c$ 、 $K_f$  热聚合的表观活化能分别是 65.1 kJ/mol、76.2 kJ/mol 和 83.1 kJ/mol，并根据动力学分析预测了这类单体在室温的热稳定性。

此外，也曾报道聚酰亚胺和聚芳醚砜热分析结果、这些聚合物的某些反应和热稳定性以及热氧化裂解的动力学分析。

(3) 树脂固化度的测定 部分固化树脂的固化度是根据其后固化反应焓测定的。

部分固化树脂的固化度  $\alpha$  可按下式计算：

$$\alpha = \frac{\Delta h_0 - \Delta h_p}{\Delta h_0}$$

式中， $\Delta h_0$  是纯的未反应树脂的固化反应比焓； $\Delta h_p$  是后固化比焓； $\Delta h_0 - \Delta h_p$  是部分固化树脂业已固化的比焓。

### 1.1.6 物质特性参数的测定

利用热分析技术可以测定物质的许多特征参数，诸如比热容、线膨胀系数、热导率、热扩散率等。现以纯度测定为例，简要叙述其测量和计算过程。DSC 提供一种快速、准确和简便测定物质绝对纯度的方法。仅需少量试样（毫克级），并无需标样。纯度测定是通过分析试样熔融 DSC 曲线的形状进行的，试样杂质越多，则熔点越低、熔程越宽。通过 DSC 测定物质的纯度是根据 van't Hoff 方程：

$$T_s = T_0 - \frac{RT_0^2 x}{\Delta H_f} \times \frac{1}{F}$$

式中， $T_0$  是纯物质（主成分）的熔点，K； $\Delta H_f$  是纯物质的摩尔熔化热； $T_s$  是试样温度，K； $R$  是气体常数，8.314 J/(mol·K)； $x$  是杂质的摩尔分数； $F$  是 DSC 熔融曲线在  $T_s$  时的面积分数。由  $T_s-1/F$  图可以得到一条直线，其斜率为  $-(RT_0^2 x / \Delta H_f)$ ， $\Delta H_f$  可直接从 DSC 曲线或文献值得到。从而便可计算杂质的摩尔分数。

图 1-10 是在乙醇中重结晶 3 次的 4,4'-二氯二苯砜和高纯铜的 DSC 曲线。图 1-11 是 4,4'-二氯二苯砜的  $T_s-1/F$  图。

在进行纯度计算时，应进行热阻校正和预熔校正。从 4,4'-二氯二苯砜的实验数据， $T_0 = 147.97^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_f = 2.43 \text{ kJ/mol}$  和斜

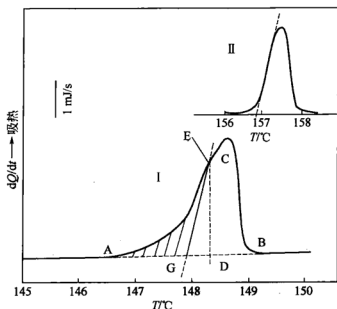


图 1-10 4,4'-二氯二苯砜 (I) 和高纯二苯砜 (II) 的 DSC 曲线

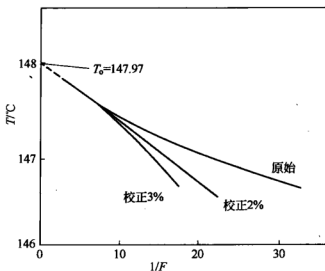


图 1-11 4,4'-二氯二苯砜的  $T_s-1/F$  图

率=0.0583, 便可求得  $x$  为 0.00096, 纯度是 0.99904, 即 99.90% (摩尔分数)。

利用这种方法测定物质纯度并非适用于所有情况, 仅可用于纯度较高的物质, 通常纯度 (摩尔分数) 须在 98% 以上, 测得纯度的标准偏差是 0.04%。限于杂质与主成分不形成固熔体, 升温过

程无分解和多晶转变，否则会使结果偏高或偏低。

一般采用 DSC 测量比热容  $C_p$ ，需进行 3 次实验，即分别进行试样、蓝宝石和空白实验；而采用 MTDSC，按如下方程仅需一次实验便可求得比热容：

$$C_p = \frac{A_{hf}}{A_{hr}}$$

式中， $A_{hf}$  为热流调制振幅； $A_{hr}$  为升温速率调制振幅。

表征物质（如热塑性聚合物、热固性聚合物和弹性体）的一系列应用在《热分析应用手册》一书中有详尽的叙述（东华大学出版社出版）。

## 1.2 热分析与量热学术语

### 1.2.1 热分析与量热方法的定义

如上述，新版国标将热分析定义为：“在程序温度（和一定气氛）下，测量物质的物理性质与温度或时间关系的一类技术。”

依据该定义，对各种热分析方法，按所观测的物理性质，可分别定义如下。

#### 1.2.1.1 热重法（thermogravimetry, TG）

“在程序控温和一定气氛下，测量试样的质量与温度或时间关系的技术。”按习惯，这种方法也可称为“热重分析”（thermogravimetric analysis, TGA）。由这种方法测得的结果称热重曲线（TG curve）；由此可得到表示失重速率的微商热重曲线（derivative thermogravimetric curve, DTG curve）。

#### 1.2.1.2 差热分析（differential thermal analysis, DTA）

“在程序控温和一定气氛下，测量试样和参比物温度差与温度或时间关系的技术。”测得的差热分析曲线（DTA curve）按习惯向上表示放热效应（exothermic effect），向下表示吸热效应（endothermic effect）。

#### 1.2.1.3 差示扫描量热法（differential scanning calorimetry）

“在程序控温和一定气氛下，测量输给试样和参比物的热流速

率或加热功率（差）与温度或时间关系的技术。”该定义考虑了功率补偿式 DSC [power-composition DSC, 测量加热功率（差）] 和热通量式 DSC (heat-flux DSC, 测量热流速率) 两种类型 DSC 并存的现实。按热力学惯例, 测得的差示扫描量热曲线 (DSC curve), 向上为正, 表示吸热效应; 向下为负, 表示放热效应。

温度调制式差示扫描量热法 (modulated temperature differential scanning calorimetry, MTDSC), 是在差示扫描量热法的基础上发展起来的一种方法, 定义为: “在温度程序上叠加一个正弦或其他形式 (如锯齿形、方波或随机调频等) 的温度程序, 形成热流速率和温度信号的非线性调制的差示扫描量热法。这种方法可将热流速率及时分解成可逆的热容成分 (如玻璃化、熔化) 和不可逆的动力学成分 (如固化、挥发、分解)。”

#### 1.2.1.4 热机械分析 (thermomechanical analysis, TMA)

在程序控温非振动负载下 (形变模式有压缩、针入、拉伸或弯曲等不同形式), 测量试样形变与温度关系的技术。由此测得的是形变-温度曲线。其中也包括热膨胀法: 在程序控温和一定气氛下, 测量试样尺寸 (长度, 线膨胀; 或体积, 体膨胀) 与温度关系的技术。

#### 1.2.1.5 动态 (热) 机械分析 (dynamic mechanical analysis, DMA)

在程序控温和一定气氛交变应力作用下, 测量试样的动态模量和力学损耗与温度关系的技术。按振动模式, 可分为自由衰减振动法、强迫共振法、强迫非共振法、声波传播法; 按形变模式, 可分为拉伸、压缩、扭转、剪切 (夹芯剪切与平行板剪切)、弯曲 (包括单悬臂梁、双悬臂梁, 以及三点弯曲和 S 形弯曲等)。测得的动态热机械分析曲线 (DMA curve) 表示试样的动态损耗模量、动态储能模量和  $\tan\delta$  与温度或时间的关系。

上述是几种主要的热分析方法, 此外还有: 热声学法, 包括热发声法 (thermosonimetry) (在程序温度下, 测量物质发出的声音与温度关系的技术) 和热传声法 (thermoacoustimetry) (在程序温度下, 测量通过物质后的声波特性与温度关系的技术)。有关热光学法、热电化学法、热磁学法等以及联用技术 [同时 (如热重法与

差示扫描量热法的联用 TG-DSC)、串接 (如 TG-DSC/FTIR TG-DSC/MS) 与间歇 (TG/GC) 联用技术] 可参见新版国标 GB/T 6425—2008。

实施上述方法的仪器统称热分析仪 (thermal analyzer) 和量热仪 (calorimeter)。诸如: 热天平 (thermobalance)、差热分析仪 (differential thermal analyzer)、功率补偿差示扫描量热仪 (power compensation differential scanning calorimeter)、热通量差示扫描量热仪 (heat flux-type differential scanning calorimeter)、绝热量热仪 (adiabatic calorimeter)、交流量热仪 (alternating current calorimeter)、热机械分析仪 (thermomechanical analyzer)、热膨胀仪 (thermodilatometer)、动态热机械分析仪 (dynamic mechanical analyzer) 等。有关热分析仪与量热仪的原理与结构详见本书第 3 章。

### 1.2.2 与热分析实验有关的某些术语

(1) 热分析被测对象的称谓 样品 (sample) 是待测材料; 试样 (specimen) 是有待用于分析的一定量材料或制件。

被测对象有 substance, material, sample, specimen, test specimen, 以及“试料”等多种叫法。ISO11357-1 (2006) 曾分别对 sample、specimen 给出如下定义。

sample: material to be tested (待测材料); specimen: certain amount or body of material to be used for analysis (有待用于分析的一定量材料或制件)。

(2) 试样与参比物 在 DTA, DSC 等热分析实验中, 是将试样 (sample) 和参比物 (reference material) 同时置于支持器 (holder) 的对称位置上, 英文将这两者 (试样和参比物) 一道称作 specimens。在国标 GB 6425—2008 中称其为“样品”, 实践表明, “样品”的这种特定含义很难被广泛认同和采纳, 笔者建议称 specimens 为“样品-参比物”。

参比物是指通常在实验的温度范围内热惰性的物质。

(3) 坩埚 (crucible) 用于盛载试样或参比物的容器。

(4) 试样支持器 (specimen holder) 放试样的容器和支架。

(5) 参比物支持器 (reference holder) 放参比物的容器和支架。

(6) 试样-参比物支持器组件 (specimens holder assembly) 放置试样和参比物的整套组件。当热源或冷源与支持器合为一体时, 则此热源或冷源也视为组件的一部分。

(7) 均温块 (block) 试样-参比物或试样-参比物支持器同质量较大的材料紧密接触的一种试样-参比物支持器组合。

(8) 状态调节 (conditioning) 测试前对试样进行的预处理。除非对实验过程有特殊要求, 在进行实验前试样应干燥至恒重。应慎重选择合适的干燥条件, 以防试样发生结晶、老化之类的物理变化。由于测试结果与材料及其热历史有关, 试样和样品的制备方法对于结果的一致性及其意义可能是至关重要的。因此, 测试前需对样品进行预处理。

### 1.2.3 热分析数据表达的术语

#### 1.2.3.1 热分析曲线与微商曲线

热分析曲线泛指由热分析实验测得的各类曲线, 又称热谱 (thermogram) 或热谱曲线 (thermogram curve)。

微商曲线 (derivative curve) 是指将热分析曲线进行 1 次微商的曲线。如, 微商热重曲线 (derivative thermogravimetric curve, DTG curve); 微商热容曲线 (derivative heat capacity curve); 微商差热分析曲线 (derivative differential thermal analysis curve); 微商差示扫描量热曲线 (derivative differential scanning calorimetry curve); 微商热机械分析曲线 (derivative thermomechanical analysis curve)。

兹对热分析曲线、峰、吸放热效应及其各特征点做如下说明, 典型的 DSC 曲线如图 1-12 所示。

#### 1.2.3.2 基线 (baseline)

基线是指无试样存在时产生的信号测量轨迹; 当有试样存在时, 系指试样无 (相) 转变或反应发生时, 热分析曲线近似为零 (恒定) 的区段。

(1) 仪器基线 (instrument baseline) 无试样和参比物, 仅有



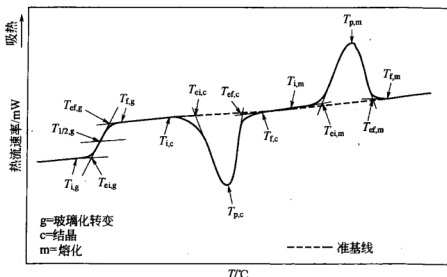


图 1-12 升温 DSC 曲线示意图

下标 i—初始点；ei—外推起始点；1/2—中点；  
ef—外推终止点；f—终点；p—峰

相同质量和材料的空坩埚测得的热分析曲线。

(2) 试样基线 (specimen baseline) 仪器装载有试样和参比物，在反应或转变区外测得的热分析曲线。

(3) 准基线 (virtual baseline) 假定反应或转变热为零，通过反应或转变区画的一条推测的线。假定热容随温度的变化呈线性，利用一条直线内插或外推试样基线来画出这条线。如果在反应或转变过程热容没有明显变化，便可由峰的起点和终点直接连线画出基线；如果出现热容的明显变化，则可采用 S 形基线。

### 1.2.3.3 峰 (peak)

峰是指热分析曲线偏离试样基线的部分，曲线达到最大或最小，而后又返回到试样基线。热分析曲线的峰可表示某一化学反应或转变，峰开始偏离准基线，相当于反应或转变的开始。

(1) 吸热峰 (endothermic peak) 就 DSC 曲线的吸热峰而言，是指输入到试样的热流速率大于输入到参比样的热流速率，这相当于吸热转变。

(2) 放热峰 (exothermic peak) 就 DSC 曲线的放热峰而言，是指输入到试样的热流速率小于输入到参比样的热流速率，这相当

于放热转变。

(3) 峰高 (peak height) 准基线到热分析曲线出峰的最大距离, 峰高不一定与试样量成比例。

(4) 峰宽 (peak width) 峰的起、止温度或起、止时间的距离。

(5) 峰面积 (peak area) 由峰和准基线包围的面积。

1.2.3.4 特征温度或时间 (characteristic temperatures or times)

(1) 初始点 [initial (onset) point,  $T_i$ ,  $t_i$ ] 由外推起始准基线可检知最初偏离热分析曲线的点。

(2) 外推起始点 (extrapolated onset point,  $T_{ei}$ ,  $t_{ei}$ ) 外推起始准基线与热分析曲线峰的起始边或台阶的拐点或类似的辅助线的最大线性部分所做切线的交点。

(3) 中点 (mid-point,  $T_{1/2}$ ) 热分析曲线台阶的半高度处。

(4) 峰 (顶) [peak (top)] 热分析曲线与准基线差值最大处。

(5) 外推终止点 [extrapolated end (或 extrapolated final) point,  $T_{ef}$ ,  $t_{ef}$ ] 外推终止准基线与热分析曲线峰的终止边或台阶的拐点或类似的辅助线的最大线性部分所做切线的交点。

(6) 终点 [end (或 final) point,  $T_f$ ,  $t_f$ ] 由外推终止准基线可检知最后偏离热分析曲线的点。

以正体下角标表示转变的类型, 如 g (glass transition), 玻璃化; c (crystallization), 结晶; m (melting), 熔化。

## 1.3 量热学简述

### 1.3.1 量热学的发展

量热学是研究如何测量各种过程所伴随的热量变化的学科。精确的热性质数据原则上都可通过量热学实验获得, 量热学实验是通过量热仪进行测量的。

量热学的发展和热力学的发展历史密切相关, 热是人们从远古

以来就十分关心的现象,但是对于热的本质的认识是渐渐深入的。自从 1780 年 Lavoisier A L 和 Laplace P S 发表《论热》一文以来,至今已有 200 多年的历史。之后,盖斯在测定大量物质的燃烧热、生成热、反应热的基础上,于 1840 年总结出著名的盖斯(Hess)定律。1905 年, Nernst W H 发表的《论由热测量计算化学平衡》一文,提出著名的能斯特热定理。由此热力学 3 个定律被正式确定。

### 1.3.1.1 热力学基本原理

自然界中的任何变化都遵循一定的规律。人们经过大量实践总结出热力学第一定律,即能量守恒定律。违反热力学第一定律的过程是不可能发生的,那么,自然界中不违反第一定律的过程是否都能自发进行呢?进行到什么程度?这是过程的方向和限度问题。显然这些问题不是热力学第一定律能解决的,解决过程进行的方向与限度问题需用热力学第二定律。而熵的数值的确定是由热力学第三定律来解决的。

(1) 热力学第一定律 1850 年,科学界已经公认能量守恒是自然界的规律,即自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同形式,能够从一种形式转化成另一种形式,在转化中能量的总量不变。

对于封闭体系的任何变化过程,可以用数学表达式表示能量的转化,即

$$\Delta E = Q - W \quad (1-1)$$

式中,  $\Delta E$  是体系发生能量变化的值;  $Q$  为过程中体系从环境吸收的热量;  $W$  表示体系对环境所做的功。式中  $\Delta E = U + V + T$ ,  $U$  表示内能;  $V$  表示体系在外力场中的位能;  $T$  表示体系整体运动的动能。

对于量热体系来说,通常可以认为体系是静止的,并且外力场的影响可以忽略,这时,  $T = V = 0$ 。于是上式可变为

$$\Delta U = Q - W \quad (1-2)$$

内能是体系内部能量的总和,内能是体系的性质,只决定于状态,是体系状态的单值函数,在定态下有定值,它的变值也只决定于体系的起始和终止状态。

功和热除了与始终态有关外，还与变化的具体途径有关。从微观角度来说，功是大量质点以有序运动而传递的能量，热量是大量质点以无序运动方式传递的能量，内能则是分子内部所有形式的能量之和，包括平动能、转动能、振动能、电子运动的能量和原子核能。

从量热仪所测量的热量来说，有两种，一种是恒容条件下测量的，在等容条件下，若体系不做功，则  $\Delta U = Q_V$ 。式中  $Q_V$  是等容过程中体系所获得的热量；如弹式量热仪所测量的就是等容过程的热效应。另一种是等压条件下测量的，则  $\Delta H = Q_p$ ，式中  $Q_p$  是等压过程中的热量。如中和反应的热效应就是等压过程的热效应。对于常温常压下的凝聚体系所发生的反应过程，如固体溶于液体中的溶解反应，液-液相反应等，因反应前后  $\Delta(pV)$  的变化很小，通常可忽略不计，这时  $\Delta H = \Delta U$ 。

(2) 热力学第二定律 热力学第二定律是在研究热功转换的基础上于 19 世纪中叶提出来的，它也是人类长期从事生产实践和科学实验的总结。它的正确性不能用数学逻辑来证明，而由它的种种推论都与实际现象符合得到证实。热力学第二定律的表述有多种说法，其中最常用的是下面几种说法。

① 克劳修斯 (Clausius) 说法 1850 年，克劳修斯总结为：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

② 开尔文 (Kelvin) 说法 1851 年开尔文总结到：不可能从单一热源取热使之完全变为功而不产生其他影响。

③ 熵增加原理 在孤立系统中一个自发进行的过程总是朝着熵值增加的方向进行。

从微观角度来看，熵是体系无序程度的一种度量，这就是熵的物理意义。当体系的无序程度增大，体系的熵值也增大。玻尔兹曼 (Boltzmann) 将其定量表述为

$$S = k \ln W$$

式中， $k$  称为玻尔兹曼常数； $W$  为微观状态数。

热力学第二定律可描述为熵增加原理，也就是说在绝热体系中，只可能发生熵增加的变化。熵是状态函数，可以用下式计算

$$\Delta S = \int \frac{Q_r}{T} \quad (1-3)$$

式中,  $Q_r$  表示可逆过程中体系所得到的热量。在等压条件下的简单状态变化过程, 其熵变计算公式为

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (1-4)$$

应用热力学第一定律和热力学第二定律可以得出,

① 封闭体系, 定温、定容过程

$$\Delta A_{T,V} \leq \delta W' \quad \text{自发}$$

若  $W' = 0$ , 则有:

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \quad \text{自发}$$

② 封闭体系, 定温、定压过程

$$\Delta G_{T,p} \leq \delta W' \quad \text{自发}$$

若  $W' = 0$ , 则有:

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad \text{自发}$$

式中,  $\Delta A$  为亥姆霍兹自由能变;  $\Delta G$  为吉布斯自由能变。

焓函数、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能函数在一定条件下都可以用来判断过程进行的方向, 也可以进行计算。

(3) 热力学第三定律 能斯特热定理指出, 低温下凝聚体系的反应, 符合一个假定, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( -\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

1912 年 Planck M 把热定理推进了一步, 他假定 0K 时, 纯凝聚态的熵值等于零, 即  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ , 之后正式定为热力学第三定律。

热力学第三定律规定了熵的数值, 即在绝对零度时, 任何纯物质完美晶体的熵均等于零。由热力学第三定律可以得到物质的规定熵, 1mol 纯物质的规定熵可用下式求出

$$S_m = \int_0^T C_{p,m} d \ln T \quad (1-5)$$

式中,  $S_m$  是 1mol 纯物质在标准状态 (压力为 1atm, 1atm = 101325Pa) 下所具有的规定熵;  $C_{p,m}$  为每摩尔纯物质的等压热容。

用量热的方法可以测出物质在各温度范围所具有的热容, 由式

(1-5) 就可以计算出纯物质的规定熵。在测量过程中, 若纯物质发生相变过程, 则在求熵值时按分段进行积分, 然后加起来即可。平衡相变过程的熵变等于每摩尔纯物质的相变潜热与相变温度的比值, 同时  $\Delta H$  也可由测定曲线获得, 进而可求出  $\Delta G$ 。综上所述, 采用量热方法可以获得各物质及反应体系的热力学函数的数值 ( $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta F$ )。

20 世纪 30 年代, 美国国家标准局总结出版了早期的一系列标准热性质数据, 标志着量热学新时期的开始。1946 年著名量热学家 Huffman H M 组织了首届国际量热学会议, 以后每年举办一次, 使量热学步入了有组织地快速发展时期。近年来, 由于现代科学技术的飞速发展, 特别是材料学和电子技术的飞速发展, 提供了极其精确的测控装置、优良的保温系统和非常灵敏的温度测量工具。于是高灵敏度、高自动化的微量量热仪不断涌现, 使量热学、热动力学蓬勃发展, 学术研究非常活跃, 应用的领域迅速拓展, 在生物学、药物化学、材料化学、物理学、地球化学、农学、医学等领域和工业技术领域得到广泛应用。

### 1.3.1.2 量热存在的客观物质基础

当体系发生变化 (包括物理变化、化学反应和生物代谢过程) 之后, 使发生变化的温度恢复到变化前起始体系的温度, 体系放出或吸收的热量称为该体系的热效应, 即热量。热量的大小与变化过程有关。

产生热变化的过程有两大类: 一类是物质的分子构成发生变化; 另一类是物质的物理状态发生变化。

物质的分子构成发生变化产生的热量称化学反应热。化学反应热又分为吸热反应热和放热反应热, 包括燃烧热、生成热、中和热、混合热、水解热、溶解热、稀释热、结晶热、浸润热、脱附热、代谢热、呼吸热、发酵热等。

物质的物理状态发生变化产生的热量称状态变化热。状态变化热又分为显热和潜热。显热指状态伴随着温度的变化, 是显现的热量, 而潜热是相变时无温度变化。固体熔解为液体所吸收的热量作为潜伏在液体中的热量, 当液体凝固时将全部释放出来。相变热又分为熔化热 (凝固热)、蒸发热 (凝结热) 和升华热。

### 1.3.1.3 量热学的特点

量热分析的方法不同于其他化学和物理分析方法，它有如下几个特点：

① 它不干扰研究体系，具有非特异性的独特优势，即对被研究体系的溶剂性质、光谱性质和电学性质等没有任何限制条件；

② 样品用量小，灵敏度高，测量时不需要制成透明清澈的溶液；

③ 量热实验完毕的样品未遭破坏，还可以进行后续生化分析；

④ 量热法缺乏特异性。但由于研究体系本身具有特异性，因此这种非特异性方法有时可以得到用特异方法得不到的结果，这有助于发现新现象和新规律。

量热法（包括等温滴定量热和差示扫描量热）是近年来发展起来的研究热力学（包括生物热力学）与动力学（包括生物动力学）的重要方法，它通过高灵敏度、高自动化的量热仪连续和准确地监测和记录变化过程的量热曲线，同时提供热力学和动力学信息。

### 1.3.2 量热学基本原理

对于一个量热体系，存在着一个普适的热平衡方程式。

$$W_R + W_D + W_S = \Lambda \frac{d\Delta}{dt} + k\Lambda\Delta + \frac{v}{V}\Lambda\Delta \quad (1-6)$$

式中， $W_R$  是反应产生的热功率； $W_D$ 、 $W_S$  分别是稀释、搅拌引起的热功率； $\Lambda$  是热功率常数； $k$  是冷却常数； $\Delta$  为温差电信号；式中最后一项只对流动型量热体系才存在， $v$  是流速； $V$  代表反应池的体积。

由于量热仪提供的电信号是各种热效应的总结果，可以采用李生技术对消稀释热、搅拌热等，这样只留下反应体系的热效应。即

$$W_R = \Lambda \frac{d\Delta}{dt} + k\Lambda\Delta + \frac{v}{V}\Lambda\Delta \quad (1-7)$$

上式称为量热体系的最基本公式。

#### 1.3.2.1 绝热式量热体系

在 Batch 型绝热式量热体系中，根据式(1-7)

$$W_R = \Lambda \frac{d\Delta}{dt} \quad (1-8)$$

$$Q_R = \Lambda \Delta \quad (1-9)$$

式(1-8)和式(1-9)表明,量热仪内的热功率正比于温升速率。化学反应放出的热量与输出信号成正比。式(1-8)和式(1-9)称为 Batch 型绝热式量热体系中的基本方程。

这类量热仪指研究体系与环境之间不发生热交换,这是理想状态。实际上环境与体系之间不可能不发生热交换。所以只能是近似绝热。为了尽可能达到绝热效果,量热仪一般都采用真空夹套或外壁涂以光亮层,尽量减少由于对流和辐射引起的热损失。实验中放出的热量等于测量过程中温度的变化与反应器及有关单元的热容之积。物理化学实验中,燃烧热的测定所用的氧弹式量热仪就是这类的典型。

### 1.3.2.2 热导式量热体系

与绝热式量热体系相比,热导式量热仪获得化学反应的热力学参数,在原理上要复杂得多。因为输出函数  $\Delta(t)$  不仅决定于量热仪中化学反应产生的热功率  $W_R(t)$ ,而且与环境和体系之间的热交换有关。但是,热导式量热体系的温升较小,反应可认为在近似等温下进行。目前大量的热测定是在热导式量热仪中进行的。

在 Batch 型热导式量热体系中,根据式(1-7)有:

$$W_R = \Lambda \frac{d\Delta}{dt} + k\Lambda\Delta \quad (1-10)$$

$$Q_R = \Lambda\Delta + k\Lambda a \quad (1-11)$$

式(1-10)和式(1-11)是 Tian's 方程,它是 Batch 型热导式量热体系中最基本的方程。

这类量热仪是量热容器放在一个容量很大的恒温金属块中,并且由导热性能良好的热导体把它紧密接触成一体。当量热仪中产生热效应时,一部分热使研究体系温度升高,另一部分由热导体传给环境(恒温金属块),只要测出量热容器与恒温金属块之间的温差随时间的变化曲线,根据曲线下的面积就可以计算出反应的总热量。

热导式量热仪要求环境是具有很大热容的受热体,它的温度不因热流的流入流出而改变。沿热导体流过的热量大小可由热导体(一般用热电偶)的某物理量随变化(由温差引起的热电势变化)



而计算出来。

热导式量热仪将反应器内放出（或吸收）的热量传导给散热器（或由散热器吸收热量），散热器一般是包围着反应器的金属块。热量与热流速率成正比，热流速率一般是由置于量热仪的反应器和散热器之间的热电堆来测定的。

### 1.3.2.3 流动型热导式量热体系

流动型热导式量热仪，有流通式和混合式两种操作方式。流通式操作方式对研究慢反应合适；混合式操作方式不仅可研究慢反应，还可研究快反应。

对于流动混合式量热体系，由于放热速率与流速大小有关，因此，可以调节流速使量热仪达到一种稳态条件，由式(1-7)可得

$$W_R = kA\Delta + \frac{v}{V}\Delta\Delta \quad (1-12)$$

上式称为流动型热导式量热体系的基本方程

## 1.3.3 传热学原理

进行量热实验时，当量热腔中被研究的系统经历了某一过程时（如固体溶解反应、化学反应等），总伴随有或大或小的热效应，反应过程中体系所释放出的热量会使量热腔本体温度发生变化；同时，也有部分热量将传递给外界环境，要获得准确的实验结果，就要准确地测量量热腔在反应过程中的温度变化以及实验过程中量热腔与环境间所交换的热量。相对而言，后者所涉及的因素更多，处理也更困难。

只要有温差存在，必然会有热量的传递。热量的传递有 3 种基本方式：热传导、对流和辐射。

### 1.3.3.1 热传导

在纯导热过程中，物体各部分之间不发生相对位移，此过程用 Fourier 导热基本定律来描述：

$$Q = -\lambda dT/dt \quad (1-13)$$

式中， $\lambda$  是热导率； $T$  表示物体在  $x$  处所具有的温度； $Q$  代表沿  $x$  方向的热流密度。

### 1.3.3.2 对流

对流是因流体各部分发生相对位移所引起的热量传递过程，对

流换热用下列公式描述：

$$Q = \alpha \Delta T \quad (1-14)$$

式中， $\alpha$  是对流换热系数； $\Delta T$  是温差。

### 1.3.3.3 辐射

通过电磁波来传递能量的过程为辐射换热。任何物体都会向外发出辐射能，物件的辐射能与其温度的 4 次方成正比。但当物体之间温差不大时，辐射换热量可表示为：

$$Q = \beta \Delta T \quad (1-15)$$

式中， $\beta$  是辐射换热系数； $\Delta T$  是物体之间具有的温度差； $Q$  为辐射换热的热流密度。在做量热实验时，量热腔与环境之间的热量传递一般会同时包含上述 3 种传递方式，但两者之间的温度均很小，通常不超过  $1^\circ\text{C}$  的温差，此时，3 种传热方式都可以采用类似对流换热的公式来描述。热量计与周围环境的热传递过程可用下列方程式描述：

$$Q = k(T_a - T_b) \quad (1-16)$$

式中， $k$  是与物体性质和表面条件有关的系数； $T_a$  是量热计量热腔的表面温度； $T_b$  是周围环境介质的温度。式(1-16)称为 Newton 冷却定律。

在进行量热测定时，按量热仪的隔热情况，在极端的情况，量热仪有两种截然相反的操作类型。一种是绝热操作，即量热仪的反应体系与环境之间尽可能隔热，使两者间的热交换减至最小，在理想的情况下，反应体系与环境群之间没有热量的交换。在绝热操作条件下，被研究体系在反应过程中所释放出的热量，全部用来使量热腔及被测物的温度发生变化，由于这种温度的变化值一般都很小，物质的比热容可视为常数，故所测到的温度变化的大小与反应体系中能量变化的大小成正比。在实际操作过程中，欲使量热仪与环境达到完全绝热是不可能的，或多或少总存在热量的“泄漏”。但对绝热操作而言，在测量过程中所泄漏的热量只占总热效应中很小的一部分，只需对这部分热量作小的修正就可获得准确的测定结果。另一种是热导操作，其量热腔与环境之间具有导热性良好的、

经仔细设计的热通道，使反应过程中体系所释放的热量经这些传导途径很快地传递给环境。这种量热仪称为热导式量热仪。在这种操作条件下，体系内发生的能量的变化，全部以热的形式传递出来，反应前后被研究体系的温度是相同的。

## 1.4 热分析仪

### 1.4.1 热分析仪的演变与发展

热分析方法是仪器分析方法之一，它是与紫外分光光度法、红外光谱分析法、原子吸收光谱法、核磁共振波谱法、电子能谱分析法、扫描电子显微镜法、质谱分析法和色谱分析法等相互并列和互为补充的一种仪器分析方法。

热分析技术是在程序温度（指等速升温、等速降温、恒温或步进升温等）控制下测量物质的物理性质随温度的变化，用于研究物质在某一特定温度时所发生的热学、力学、声学、光学、电学、磁学等物理参数的变化。由此进一步研究物质的结构和性能之间的关系；研究反应规律；制定工艺条件等。

1887年法国的 Le Châtelier 使用了热电偶测量温度的方法，对试样进行升温或降温来研究黏土类矿物的热性能，获得了一系列黏土样品的升、降温曲线，根据这些曲线去鉴定一些矿物样品。此外，他使用了高纯度物质（如水、硫、硒、金等）作为标准物质来标定温度。为了提高仪器的灵敏度，以便观察黏土在某一特定温度时的吸热或放热现象，他采用了分别测量试样温度与参比物温度之差的差示法读得数据，第一次发表了最原始的差热曲线。为此，人们公认他为差热分析技术的创始人。

1899年，英国人 Roberts-Austen 改进了 Le Châtelier 差温测量时的差示法，他把试样与参比物放在同一炉中升温或降温，并采用两对热电偶反向串联，分别将热电偶插入试样和参比物中测量，提高了仪器的灵敏度和重复性。

另一种重要的热分析方法是热重法。热重法使用的仪器是热天平。1915年日本的本多光太郎发明了第一台热天平。

由于当时的差热分析仪和热天平是极为粗糙的,重复性差,灵敏度低,分辨力也不高,因而很难推广。所以,在很长一段时间内进展缓慢。第二次世界大战后,由于仪器自动化程度的提高,热分析方法的普及,在20世纪40年代末,美国的Leeds和Northrup公司开始制作了商品化电子管式的差热分析仪。此后,也出现了商品化的热天平。诚然,初期的热分析仪器体积庞大,价格昂贵,所用试样量大。

在1955年以前,人们进行差热分析实验时,都是把热电偶直接插到试样和参比物中测量温度和差热信号的,这样容易使热电偶被试样或试样分解出来的气体所污染、老化。1955年Boersma针对这种方法的缺陷提出了改进办法,即坩埚里面放试样或参比物,而坩埚的底壁与热电偶接触。目前的商品化差热分析仪都采用了这种办法。

1953年,Teitelbaum发明了逸气检测法,即对试样在加热时放出的气体进行检测。

1959年,R. E. Grim发明了逸气分析法,即对试样在加热时放出的气体进行定性和定量的分析。

1962年,Gillbam发明了扭辫分析法,主要用于测量高分子材料的模量和内耗等参数随温度的变化曲线。

1963年,Waston和O'Neill等发明了差示扫描量热法。以后,国际热分析协会称它为功率补偿式差示扫描量热法。根据这个方法生产出来的仪器称为功率补偿式差示扫描量热仪。

20世纪70年代末,美国Perkin-Elmer公司制成商品化的专用于热分析仪器方面的微处理机温度控制器,接着日本理学电机、第二精工舍、岛津,瑞士Mettler,美国Du-Pont,法国Setaram,德国Netzsch等公司相继制成了类似的产品。在20世纪80年代初,各公司先后又把微型计算机用于热分析方面的数据处理,并制成商品化的热分析数据台。

上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂在1967年生产了TR-632热天平,以后生产了外热式功率补偿式差示扫描量热仪(DSC)、热天平(TGA)、差热分析仪(DTA)、综合热分析仪(TG-DTA)、热机械分析仪(TMA)等。北京光学仪器厂在1969

年生产了示差热天平 (TG-DTA), 以后生产了内热式差示扫描量热仪 (DSC)、差热分析仪 (DTA)、热天平 (TGA)、热机械分析仪 (TMA)、示差热膨胀仪 (DTA-TL) 等。北京恒久科学仪器厂、长沙仪器厂、长春非金属试验机厂、承德仪器厂、丹东仪器厂等也生产了一些热分析仪器。此外, 各单位还研制了一些热分析仪器, 如中国科学院化学所和中国科学院长春应化所的热释电仪、扭辫仪和微机化动态黏弹谱仪, 原核工业部九〇三所的微量热量计, 中国纺织大学的纤维热机械分析仪等。

1992 年, 美国 TA 仪器公司推出 MDSC (温度调制式 DSC) 技术, 2001 年又推出 Tzero 技术使热流基线更加平直稳定的 Q 系列 DSC, 得到了 9 项美国专利。美国 Perkin-Elmer 仪器公司也相继推出了类似温度调制的步进 DSC。法国 Setaram 公司推出超高灵敏度的 Calvet DSC。德国 Netzsch 公司和法国 Setaram 公司都能生产超高温 (2400℃) DTA。德国 Netzsch 公司还能生产 2800℃ 的热膨胀仪。瑞士 Mettler 公司推出了一种超高灵敏度的 HSS7 传感器 (120 对热电偶, 分三层排列) 的 DSC。

随着电子技术的发展, 特别是近代半导体器件、电子计算机技术和微处理机的发展, 自动记录、信号放大、程序温度控制和数据处理等智能化方面有了很大的改进和提高, 使仪器的精度、重复性、分辨力和自动数据处理装置大为改善和提高, 操作也越来越方便, 推动了热分析技术逐步向纵深方向发展, 应用也更为广泛。

从热分析技术的应用来看, 19 世纪末到 20 世纪初, 差热分析法主要用于研究黏土、矿物以及金属合金方面。到 20 世纪中期, 热分析技术才应用于化学领域中, 起初应用于无机物领域, 尔后才逐渐扩展到络合物、有机化合物和高分子领域中, 现在, 已成为研究高分子结构与性能关系的一个相当重要的工具。到 20 世纪 70 年代初, 又开辟了对生物大分子和食品工业方面的研究。从 20 世纪 80 年代开始应用于胆固醇和前列腺结石的研究以及检测解毒药的毒素和酶活性等。

现在, 热分析技术已渗透到物理、化学、化工、石油、冶金、地质、建材、纤维、塑料、橡胶、有机、无机、低分子、高分子、

食品、地球化学、生物化学等各个领域。所以，有人说热分析技术并不是某一行业或几个行业专用的，几乎所有行业都可以用得上，这不是没有道理的。因为，任何物质在从超低温到超高温的程序温度控制下，总是有热效应的，而且还不止一个，成为表征物质变化过程的特征。

### 1.4.2 热分析仪器的基本结构单元

热分析技术根据被测物理量的物理性质来分共有九大类、17种方法。所组成的热分析仪器就更多了。通常热分析仪器由程序温度控制器、炉体、物理量检测放大单元、微分器、气氛控制器、显示和打印以及计算机数据处理系统 7 部分组成。其框图如图 1-13 所示。

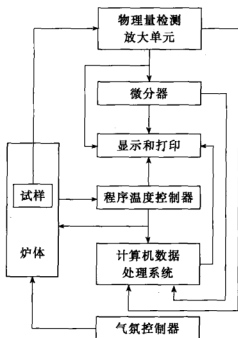


图 1-13 热分析仪器框图

(1) 程序温度控制器 它是使试样在一定温度范围内进行等速升温、降温和恒温。通常使用的升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  或  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。而程序温度速率可为  $0.01\sim 999^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。近代程序温控仪大多由微机完成程序温度的编制、热电偶的线性化、PID 调节以及超温报警等功能。

(2) 炉体部分 它是使试样在加热或冷却时得到支撑。炉体部分包括加热元件、耐热瓷管、试样支架、热电偶以及炉体可移动的机械部分等。炉体的温度范围最低为 $-269^{\circ}\text{C}$  (液氮制冷), 最高可达 $2800^{\circ}\text{C}$  (在高真空中用石墨管或钨管加热, 用光学高温计测温)。炉体内的均温区要大, 试样放在均温区中。因为试样各部分的温度是否均匀对热分析的结果有一定的影响。

(3) 物理量检测放大单元 热分析仪器必须能随试样温度的变化及时而准确地检测试样的某些物理性质。由于绝大多数被测物理量是非电量, 它们的变化往往又是很微小的, 为了及时而准确地检测它们, 需要把这些非电量转换成电量, 加以放大, 再通过定标计算出被测参数。差示测量方式可以提高测量的灵敏度和准确度, 因此应用得很普遍。非电量转变为电量可以通过各种传感器来完成。例如称重传感器、位移传感器、光电传感器、热电偶传感器、声电传感器等。物理量的检测系统是各种热分析仪器的核心, 也是区分各种热分析仪器的本质部分, 它的性能是衡量热分析仪器水平的一个重要标志。

(4) 微分器 它是把非电量传感器的放大信号经过一次微分(导数), 从微分(对时间)曲线中可以更明显地看出放大信号的拐点、最大斜率等。

(5) 气氛控制器 热分析仪器对试样所处的气氛条件有各种要求, 因此, 大多热分析仪器备有气氛控制系统。热分析对气氛条件的要求有如下原因。

① 高温下试样可能在空气中被氧化而完全改变原来的特性, 故要求在真空或惰性气氛下升温, 或在某种反应气氛下升温。

② 热分析与其他分析技术联用时, 要求把热分析过程中所产生的气相产物利用流动载气送出。

③ 要求有适当的气路把热分析过程中所产生的腐蚀性气体或有毒气体排出。

④ 相当的热分析课题是研究气氛的种类、压力、流动速率以及活性程度等对热分析结果的影响。热分析仪器按气氛条件可分为高真空型、低真空型、常压型、高压型、静态型和流动型等。

(6) 计算机数据处理系统 近年来, 由于计算机的快速发展、软件的不断完善, 大大推动了数据处理系统。首先把采集来的数据进行各种方法的滤波平滑; 然后, 应用软件对标准物质进行温度校正和焓变校正、长度校正、质量校正以及基线背景线的扣除等。应用软件求取试样的焓变值、熔点、晶相转变温度、玻璃化转变温度、试样成分的组成、膨胀系数等。还有一些软件需要对数学公式进行分析、简化, 适合于热分析应用。例如动力学参数的求取、药品纯度的求取。

(7) 显示和打印 它是把热分析曲线及其处理结果在显示屏上显示出来, 并用彩色喷墨机或激光打印机打印出来。同时在显示屏上用鼠标进行各种操作。

## 1.5 商品化热分析仪器的技术指标和特点

国内外部分热分析仪型号和主要技术指标如表 1-1 所示。各国的热分析仪都有其自身的特点, 一般来说, 性能优良的, 其价格贵。用户可根据对样品的要求去选择热分析仪。

表 1-1 国内外部分热分析仪的主要技术指标

国别、厂家	主要型号	主要技术指标
中国上海 精密科学仪器厂	WRT(TG)	-2P 型(室温 ~ 1000℃); -3P 型(室温 ~ 1450℃)。最大负载 2g, 灵敏度 1 $\mu$ g, 量程 1 ~ 1000mg
	RZY-1P(TG)	室温 ~ 1000℃。最大负载 2g。灵敏度 1 $\mu$ g。量程 1 ~ 1000mg。小型化
	CRY(DTA)	-1P 型(室温 ~ 1100℃)。-2P 型(室温 ~ 1500℃)。-31P 型小型化(室温 ~ 1100℃)。-32P 型小型化(室温 ~ 1450℃)。量程 DTA $\pm 10 \sim \pm 1000 \mu$ V
	CDR(DTA/DSC)	-4P 型(室温 ~ 800℃)。-34P 型(室温 ~ 800℃)。小型化。DTA 量程 $\pm 10 \sim \pm 1000 \mu$ V。DSC 量程 8 ~ 200mW
	RJY-1P(TMA)	室温 ~ 1000℃(中温炉), -60 ~ 350℃(低温炉), 位移量程 $\pm 10 \sim \pm 1000 \mu$ m。探头有弯曲、针入、压缩等



续表

国别、厂家	主要型号	主要技术指标
中国北京 恒久科学仪器厂	HYD(氧化诱导期分析)	室温 ~ 1100℃。DTA 量程 $\pm 10 \sim \pm 1000 \mu\text{V}$ 。温度精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$
	STA(TG-DTA)(全自动微机差热天平)	-100 型(室温 ~ 1150℃)。-200 型(室温 ~ 1450℃)。DTA 量程 $\pm 10 \sim \pm 1000 \mu\text{V}$ 。TG 最大负载 300g, 更换支架可达 5g。解析度 $1 \mu\text{g}$ 。
	HCT(TG-DTA)(微机差热天平)	-1 型(室温 ~ 1150℃)。-2 型(室温 ~ 1450℃)。DTA 量程 $\pm 10 \sim \pm 1000 \mu\text{V}$ 。TG 量程 $1 \sim 200\text{mg}$ , 灵敏度 $0.1 \mu\text{g}$
	HTG(TG)	-1 型(室温 ~ 1150℃)。-2 型(室温 ~ 1150℃)。以上型号 TG 量程 $1 \sim 300\text{mg}$ 或 $5\text{g}$ 。灵敏度 $0.1 \mu\text{g}$ 。温度精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。
	HCT-S(TG-DTA/DSC)	可视 TG-DTA, 可观测试样的表面状态。室温 ~ 1150℃。DSC 量程 $\pm 1 \sim \pm 100\text{mW}$ 。温度精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。DTA 量程 $\pm 10 \sim \pm 1000 \mu\text{V}$ 。TG 量程 $1 \sim 200\text{mg}$ , 灵敏度 $0.1 \mu\text{g}$
	DSC-100	-150 ~ 700℃。功率测量范围 $\pm 100 \mu\text{W}$ 。功率准确度 $\pm 0.02 \mu\text{W}$
	DSC-S	可视 DSC, 可观测试样的表面状态。-150 ~ 700℃。功率测量范围 $\pm 100 \mu\text{W}$ 。功率准确度 $\pm 0.02 \mu\text{W}$
中国南京 大展机电技术研究所	DZ3320A 差热分析仪 DZ3320 高温差热分析仪 DSC DZ3335 低温型	室温 ~ 1150℃。差热量程 $\pm 2000 \mu\text{V}$ 室温 ~ 1600℃。差热量程 $\pm 2000 \mu\text{V}$ -100℃ ~ 800℃。温度分辨率 $0.1^\circ\text{C}$ 。DSC 量程 $100\text{mW}$ 。DTA 量程 $\pm 2000 \mu\text{V}$ 。DTA 灵敏度 $0.2 \mu\text{V}$
	DZ3339(TG-DSC)	室温 ~ 800℃。天平最大称量 $200\text{mg}$ 。解析度 $1 \mu\text{g}$ 。DSC 量程 $200\text{mW}$
中国上海 稀热平科学仪器有限公司	ZF-DTA	-A 型(室温 ~ 1800℃)。-B 型(室温 ~ 1600℃)。-C 型(室温 ~ 800℃)。DTA 量程 $\pm 10 \sim \pm 1000 \mu\text{V}$
	ZF-DSC	-D1 型(室温 ~ 500℃)专测氧化诱导期。 -D2 型(室温 ~ 500℃)可以分析 DSC 曲线。 -D3 型(室温 ~ 1000℃)可以分析 DSC 曲线。 DSC 量程 $\pm 10 \sim \pm 200\text{mW}$

续表

国别、厂家	主要型号	主要技术指标
美国 Perkin-Elmer 公司	DSC 4000	100~450℃。DSC 动态量程±175mW。分辨率 0.02μW。温度准确度±0.1℃。量热精度±0.1%(指 In 标样)
	DSC 8000	-180~750℃。DSC 动态量程±800mW。灵敏度 0.18μW。温度准确度±0.05℃。量热精度±0.03%(指 In 标样)
	TGA 4000	室温~1000℃。TG 测量范围 1500g。天平灵敏度 1μg。温度精度±0.8℃
	DMA 8000	-190~600℃。形变模式:弯曲,拉伸,剪切,薄膜剪切,压缩。工作频率:正弦波(0~300Hz)
	STA 6000	15~1000℃。温度精度±0.5℃。TG 灵敏度 0.1μg。采用专利技术的 SaTurnATM 传感器进行高质量的 TG 和 DTA/DSC 同步测试,也可以与 MS 或 FTIR 联用
美国 TA 公司	Q600(TG/DSC)	室温~1500℃。TG 测量范围 200μg。天平灵敏度 0.1μg。DTA 灵敏度 0.001℃
	Q400(TMA)	-150~1500℃。TMA 测量范围 5000μm。灵敏度 15nm。具有动态测试黏弹功能
	Q800(DMA)	-150~600℃。形变模式:弯曲,拉伸,应变,剪切,薄膜剪切,压缩。正弦波频率范围:0.01~200Hz。模量测量范围:10 <sup>3</sup> ~3×10 <sup>12</sup> Pa。采用空气轴承。动态力 0.000001~18N。应变分辨率 1nm
	Q1000(DSC)	-180~725℃。灵敏度 0.2μW。采用 Tzero 技术使基线平直。含温度调制式 DSC。可以选配光量热附件和压力 DSC 单元
	Q5000 IR	(TG)室温~1200℃。天平灵敏度 0.1μg。TG 测量范围 0.1g。红外线加热速率 0.1~500℃/min。含温度调制式 TG。真空度 1~2Torr(1Torr=133.322Pa)
	Q5000 SA	(TG)10~80℃。天平灵敏度 0.1 μg。TG 测量范围 0.1g。温度控制元件 Peltier。相对湿度控制范围 5%~95%
	Micro TA 2900	微区热分析是显微镜,可以与 TMA,MDTA 或 MDSC 等联合使用

续表

国别、厂家	主要型号	主要技术指标
德国 Netzsch 公司	DSC 204 Phoenix DSC 204HP	—170~700℃。灵敏度 $3\mu\text{V}/\text{mW}$ —150~600℃。灵敏度 $3\mu\text{V}/\text{mW}$ 。压力范围真空到高压(15MPa)
	DSC 404C	低温(—120~750℃)。高温(室温~1500℃)。超高温(室温~1650℃)。分辨率 $1\mu\text{W}$
	TG 209C	20~1000℃。TG 分辨率 0.1 $\mu\text{g}$
	TMA 402	—150~1000℃。灵敏度 1digit/1.25nm。TMA 测量范围:2.5mm。操作模式:拉伸,膨胀,针入
	DIL 402E	—260~2800℃(分挡)。位移灵敏度1.25nm每一单位;形变模式:线膨胀,压缩
	DMA 242C	—170~600℃。模量测量范围: $10^3\sim 10^{13}\text{Pa}$ 。频率范围 0.01~100Hz(任意一个频率合成波)。阻尼量程 $\tan\delta$ 0.00006~10。形变模式:三点弯曲,单/双悬臂,拉伸,剪切,压缩,针入
	STA 409C(TG-DSC)	—160~2400℃(分挡)。TG 灵敏度 1digit/1.25 $\mu\text{g}$ 。DSC 分辨率 $1\mu\text{W}$
	STA 449C(TG-DSC)	—120~1650℃(分挡)。TG 灵敏度 0.1 $\mu\text{g}$ 。DSC 分辨率 $1\mu\text{W}$ 。备有 TG、TG-DSC、TG-DTA、TG-DSC(Cp)等支架
	TA-QMS	TG 209C、STA 409C、STA 449C 等都可以与 QMS 或 FTIR 联用
瑞士 Mettler Toledo 公司	DSC 1	专业型:—150~500℃或 700℃(配 FRS5)。温度精度 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 。DSC 动态量程 $\pm 350\text{mW}$ (100℃) $\pm 200\text{mW}$ (700℃),量热精度 $\pm 0.1\%$ 。灵敏度 0.04 $\mu\text{W}$ 至尊型:—150~500℃。温度精度 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 。DSC 动态量程 $\pm 160\text{mW}$ (100℃) $\pm 140\text{mW}$ (500℃),量热精度 $\pm 0.1\%$ 。灵敏度 0.01 $\mu\text{W}$ 。 此外不论专业型还是至尊型都能进行多频温度调制 DSC(ToPEM 专利技术)。可以选配光量热附件
	HP DSC827(高压)	22~500℃(配 HSS7)或 700℃(配 FRS5)。温度精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。DSC 动态量程 $\pm 700\text{mW}$ (FRS5)或 300mW(HSS7)。压力范围 0~10MPa

续表

国别、厂家	主要型号	主要技术指标
瑞士 Mett- ler Toledo 公 司	TGA/DSC 1/1100SF	标准型: 室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}$ C。TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g 或 0.01 $\mu$ g。温度精度 $\pm$ 0.15 $^{\circ}$ C。量热准确度 5%。SDTA 传感器
	TGA/DSC 1/1100LF	标准型: 室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}$ C。TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g 或 0.01 $\mu$ g。温度精度 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ C。量热准确度 5%。SDTA 传感器。专业型: 室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}$ C。TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g 或 0.01 $\mu$ g。温度精度 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ C。量热准确度 2%。DTA 传感器
		至尊型: 室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}$ C。TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g 或 0.01 $\mu$ g。温度精度 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ C。量热准确度 $\pm$ 1%。DSC 传感器
	TGA/DSC 1/1600HT	标准型: 室温 $\sim$ 1600 $^{\circ}$ C。TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g 或 0.01 $\mu$ g。温度精度 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ C。量热准确度 5%。SDTA 传感器热电偶 1 对
		专业型: 室温 $\sim$ 1600 $^{\circ}$ C。TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g 或 0.01 $\mu$ g。温度精度 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ C。量热准确度 2%。DTA 传感器热电偶 2 对
		至尊型: 室温 $\sim$ 1600 $^{\circ}$ C。TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g 或 0.01 $\mu$ g。温度精度 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ C。量热准确度 $\pm$ 1%。DSC 热电偶 6 对
	TMA/SDTA	-840 型: 室温 $\sim$ 1100 $^{\circ}$ C。温度精度 $\pm$ 0.15 $^{\circ}$ C。分辨率 10nm。SDTA 传感器的分辨率 0.005 $^{\circ}$ C
		-841 型: -150 $\sim$ 600 $^{\circ}$ C, 温度精度 $\pm$ 0.25 $^{\circ}$ C, TMA 分辨率 1nm。SDTA 传感器的分辨率 0.005 $^{\circ}$ C
	DMA/SDTA 861	-150 $\sim$ 500 $^{\circ}$ C, 位移范围: $\pm$ 1.6mm, 模量测量范围: $10^2 \sim 10^{12}$ Pa。频率范围 0.001 $\sim$ 1000Hz(多个频率合成波)。阻尼范围: $\tan\delta$ 0.0001 $\sim$ 100。形变模式: 三点弯曲, 单/双悬臂, 拉伸, 剪切, 压缩。SDTA 传感器。采用压电陶瓷直接测量力, 不经过马达力的转换

续表

国别、厂家	主要型号	主要技术指标
法国 Set- aram 公司	Symmetrical TGA	-150~2400℃(分段)。TG 分辨率 0.03μg
	Labsys TGA	室温~1600℃。TG 分辨率 0.4μg
	Setsys TGA	-150~2400℃(分段)。TG 分辨率 0.04μg
	Labsys DTA	室温~1600℃。灵敏度 20μW
	Setsys DTA	-150~2400℃(分段)。灵敏度 20μW
	DTA 92	-150~2050℃。灵敏度 100μW
	Micro DSC 111	-20~120℃。DSC 分辨率 0.03μW。高压 容器 40MPa
	Micro DSC V11	-45~120℃。DSC 分辨率 0.04μW。高压 容器 40MPa
	DSC	-121 型(温度范围 -123~823℃), -131 型 (温度范围 -170~700℃)。分辨率 0.4μW。 真空或 100atm(1atm=101325Pa)高压容器
日本精工 公司	TG/DTA	室温~1600℃。TG 分辨率 0.4μg。DTA 分 辨率 0.01μV。真空或 100atm 高压容器
	Labsys DSC	室温~1600℃。灵敏度 0.4μW
	Setsys DSC	-150~2400℃(分段)。分辨率 0.4μW
	Labsys TMA	室温~1600℃。分辨率 1.6 nm。量程 5mm
	Setsys TMA	-150~2400℃(分段)。分辨率 2 nm。量程 2mm
	DSC 7020	-170~725℃, 灵敏度 0.2μW
	DSC 6100	-170~500℃, 灵敏度 0.2μW
	DSC 6220	-170~725℃, 灵敏度 0.4μW
	DSC 6300	室温~1500℃, 灵敏度 0.20μW
	TG/DTA	-6200 型: 室温~1100℃ -6300 型: 室温~1500℃ 以上型号的 TG 量程 200mg, 灵敏度 0.20μg, DTA 量程 ±1000μV, 灵敏度 0.06μV
	TMA SS	-6100 型: -150~600℃。-6200 型: 室温~ 1100℃。-6300 型: 室温~1500℃。位移灵敏 度 0.02μm, 负荷施加的程序模式: 常量 ± 5.8N, 线性 0.01 ~ 10 <sup>7</sup> mN/min, 正弦 0.001Hz, 最大位移量 ±5mm
	DMS 6100	-150~600℃, 有弯曲、拉伸、剪切和压缩等 探头, 频率 0.01~200Hz, 加力范围: 静态 力 ±9.8N, 动态力 ±7.8N

续表

国别、厂家	主要型号	主要技术指标
日本理学电机公司	TG 8120(TG-DTA)	标准型: 室温 $\sim$ 1100℃。高温型: 室温 $\sim$ 1500℃。标准型红外加热: 室温 $\sim$ 950℃。高温型红外加热: 室温 $\sim$ 1500℃。TG 最大重量 1g。分辨率 0.1 $\mu$ g。DTA 量程 $\pm$ 1.5 $\sim$ $\pm$ 1000 $\mu$ V — 150 $\sim$ 750℃。DSC 满量程 100 $\mu$ W $\sim$ 100mW
	DSC 8230	
	TMA 8310	压缩负荷法: 标准型, 室温 $\sim$ 1000℃; 高温型, 室温 $\sim$ 1500℃。拉伸负荷法和针入负荷法: 室温 $\sim$ 600℃。测量灵敏度 1 $\sim$ 5000 $\mu$ m
日本岛津公司	TGA	-50 型: 室温 $\sim$ 1000℃。-50H 型: 室温 $\sim$ 1500℃。TG 量程 20mg 和 200mg, 天平精度 10 $\mu$ g — 140 $\sim$ 600℃。DSC 测量范围 40mW。噪声 1 $\mu$ W
	DSC 60A	室温 $\sim$ 1500℃。测量范围 (DTA/DSC) 0.2 $\sim$ 1000 $\mu$ V/0.2mW
	DTA 50	室温 $\sim$ 1500℃。DTA 测量范围 $\pm$ 1000 $\mu$ V。TG 灵敏度 1 $\mu$ g。TG 最大量程 $\pm$ 500mg
	DTG 60H(TG-DTA)	-60 型: 室温 $\sim$ 1000℃(也可选 $-150^{\circ}\text{C}$ $\sim$ 600℃)。-60H 型: 室温 $\sim$ 1500℃(也可选 $-150^{\circ}\text{C}$ $\sim$ 600℃)。TMA 测量范围 2500mm, 探头有弯曲、拉伸、针入、压缩。周期负载频率 0.001 $\sim$ 1Hz
	TMA 60/60H	
韩国新科公司	TGA N-1000/1500	室温 $\sim$ 1000℃/1500℃, TG 量程 40 $\sim$ 400mg, TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g
	DSC N-650	—150 $\sim$ 725℃。温度准确度 0.1℃。DSC 灵敏度 0.1 $\mu$ W
	STA N-650/1000/1500	-650 型: $-125^{\circ}\text{C}$ $\sim$ 650℃, DSC 灵敏度 1 $\mu$ W。 -1000 型: 室温 $\sim$ 1000℃, DSC 灵敏度 4 $\mu$ W。 -1500 型: 室温 $\sim$ 1500℃, DSC 灵敏度 4 $\mu$ W。
	DMA	TG 重量范围 400mg, TG 灵敏度 0.1 $\mu$ g — 190 $\sim$ 400℃。频率范围: 0.1 $\sim$ 300Hz(共 100 种频率)。刚度范围: $10^2\sim 10^8$ N/m, $\tan\delta=0.0001$

## 1.6 典型热分析仪的调校

### 1.6.1 温度预校正功能

为使热分析仪器在测量过程中,把程序温度和试样之间的差异控制在最小范围内,此功能研究了两者的温度和校准关系,并基于此种关系控制程序温度。

(1) 设置温度程序 温度程序设置举例见表 1-2。

表 1-2 温度程序设置

步骤	起始温度/℃	终止温度/℃	升温速率/(℃/min)	保持时间/s
1	20	100	50	10
2	100	300	50	10
3	300	500	50	10
4	500	700	50	5
5	700	900	50	5
6	900	1100	50	5
7	1100	1300	50	5
8	1300	1500	50	5

### (2) 测量

① 图 1-14 显示了在预校正后,有效温度范围在哪些点是正确的。

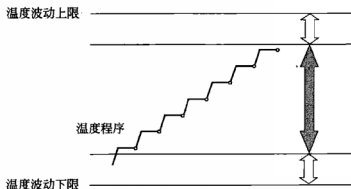






图 1-14 温度预校正曲线

- 。预校正点;  预校正有效的温度范围;  程序温度和试样温度基本上相同;  预校正无效的温度范围;  
 程序温度和试样温度可能完全不同

## ② 校正后测量

a. 如果试样是在动态气氛下测量, 为了减少差错, 应使预校正条件与试样实际测量条件保持一致。

b. 假如温度程序中, 温度保持时间为零, 预校正过程仍会进行。然而, 测量时温度偏离将更大。也就是说, 保持时间越长, 实际温度与真实温度越接近。

## 1.6.2 仪器的温度校正

虽然每台热分析仪器在出厂前都经过严格的温度校核, 但是在使用过程中由于热电偶和其他方面的变化, 往往会引起热分析仪器温度发生偏差, 为了获得精确而可靠的测试结果, 必须用一系列的标准物质进行仪器校正。因此, 在仪器校正之前, 有必要先了解一下用以校正仪器的标准物质。

### 1.6.2.1 标准物质

国际热分析与量热学协会所确定为提供 DTA 和 DSC 使用的 ICTA-NBS 检定参样 (certified reference materials, CRM), 为国际标准化组织 (ISO)、国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC)、美国材料试验学会 (ASTM) 等所认定。

选择检定参比样应立足如下一些考虑: 材料在化学上是足够稳定和惰性的, 在储存过程没有变化, 升温时不与坩埚材料反应; 材料易于得到, 如商品 (分析纯或化学纯) 化学试剂和高纯金属; 所取的特征转变温度是足够明显、分立和重复等。许多材料因脱水、熔融、结构转变或分解有明显的热效应可作标准物质, 但有的物质 (如 Pb、Zn) 熔化时沾污热电偶, 生成合金, 有的有机物易于氧化等原因, 不宜取作标准物质。

### 1.6.2.2 标准物质的温度校正

表 1-3 中列出了常用的 3 组 GM 758~GM 760 检定参样的升、降温 DTA 测试结果。一般来讲, 升温平均外推起始点更接近平衡热力学转变温度。实验次数 ( $N$ )、误差和反映数据分散程度的上下限值也在表 1-3 中一并列出。

上述 3 组标准物质中, 每组都由 5 种物质组成, 它们的温度范围分别为 125~435℃、295~675℃ 和 570~940℃。



表 1-3 CRM 转变的平衡温度与 DTA 数据

编 组	物质	平衡 温度 /℃	升 温			降 温		
			N	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	N	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
GM758	KNO <sub>3</sub>	127.7	63	128±5 (112~ 149)	135±6 (126~ 160)	31	122±4 (112~ 128)	119±4 (110~ 120)
	In	156.6	59/60	154±6 (140~ 162)	159±6 (140~ 171)	29/27	154±4 (146~ 163)	150±4 (139~ 155)
	Sn	231.9	57/59	230±5 (217~ 240)	237±6 (226~ 256)	22/28	203±16 (168~ 222)	203±17 (176~ 231)
	KClO <sub>4</sub>	299.5	67/66	299±6 (280~ 310)	309±8 (296~ 330)	31	287±4 (278~ 296)	283±5 (274~ 295)
	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	430	64	424±7 (400~ 439)	433±7 (405~ 452)	30/27	399±14 (337~ 413)	399±15 (336~ 419)
	SiO <sub>2</sub>	573	66	571±5 (552~ 581)	574±5 (560~ 588)	34/36	572±3 (565~ 577)	569±4 (559~ 575)
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	583	67	582±7 (560~ 598)	588±6 (575~ 608)	30/31	582±4 (572~ 587)	577±8 (551~ 587)
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	665	63	665±7 (640~ 678)	673±6 (656~ 692)	31	667±5 (652~ 675)	661±8 (630~ 671)
	BaCO <sub>3</sub>	810	71	808±8 (783~ 834)	819±8 (800~ 841)	29	767±13 (742~ 790)	752±16 (714~ 779)
GM759								
GM760								
	SrCO <sub>3</sub>	925	67/66	928±7 (905~ 948)	938±9 (910~ 961)	31/30	904±15 (875~ 944)	897±13 (868~ 920)

### 1.6.2.3 焓变校正

为确定物质在发生转变或反应时的焓变值,最好在与测量试样 DTA (或 DSC) 曲线完全相同的条件下 (如同样的升温速率、量程等) 测量已知熔融物质的 DTA 曲线,以此确定曲线单位面积所代表的热量。这些已知熔融焓变的物质列于表 1-4。

由于热辐射随着温度的升高明显加剧,单位热量所表现出的 DTA

表 1-4 校正物质的熔点与焓变

元素或化合物的名称	熔点 /℃	熔融焓变 /(J/g)	元素或化合物的名称	熔点 /℃	熔融焓变 /(J/g)
联苯	69.26	120.41	铅	327.3	23.22
萘	80.3	149.0	锌	419.5	111.4
苯甲酸	122.4	148.0	铝	660.4	397.0
铜	156.6	28.59	银	961.93	102.8
锡	231.9	60.62	金	1064.43	64.8

曲线峰面积随着温度的升高而降低。因此,应选择熔点与所研究的反应温度范围相近的物质,进行焓变校正。如反应是在 150℃ 发生,则应选择金属铜校正。另外,表 1-4 中所列的熔融焓变,不同来源的数据略有差异。

### 1.6.3 仪器校正

(1) 温度校准的计算方法 在 TG-DTA 仪器上,试样温度是首先用热电偶测量,经热电偶转换后以线性温度值输出。但是,为了尽可能地消除热电偶或电路产生的误差,系统采用了以下的计算方法来校准试样温度信号(图 1-15)。

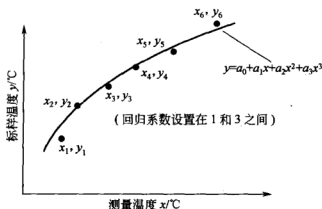


图 1-15 测量温度与标样温度的非线性关系

回归曲线 ( $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$ ) 由使用的最小二乘法确定。如果回归阶次是“ $n$ ”,则校正数据就由  $(x_j, y_j)$  ( $j=1, 2, 3, \dots, m$ ) 来表示,然后用以下矩阵计算获得阶次  $a_i$  ( $i=0, 1, 2, \dots, n$ )。

$$\begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m 1 & \sum_{j=1}^m x_j & \cdots & \sum_{j=1}^m x_j^n \\ \sum_{j=1}^m x_j & \sum_{j=1}^m x_j^2 & \cdots & \sum_{j=1}^m x_j^{n+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{j=1}^m x_j^n & \sum_{j=1}^m x_j^{n+1} & \cdots & \sum_{j=1}^m x_j^{2n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m y_j \\ \sum_{j=1}^m y_j x_j \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^m y_j x_j^n \end{bmatrix}$$

(2) DTA 灵敏度校正 该项校准是用来定量 DTA 的热值信号特征和测量结果。对于普通的 DTA 测量，可以不进行此项校准。

① 测量已知熔点和热值的高纯金属样品，用 DTA 分析计算出所测得的单位质量峰面积 ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{mg}$ ) (图 1-16)。

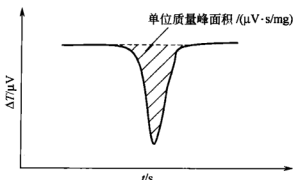


图 1-16 高纯金属的差热曲线

② 选择回归阶次 1、2 或 3 回归阶次取决于 DTA 温度校准公式的阶次，并基于 DTA 的温度特性。为了消除温度对 DTA 输出的影响，应将回归阶次设置为 2 或 3。当回归阶次设置为 2 或 3 时，如果温度离校准点越远，则 DTA 信号的准确性越差。在这种情况下，需要用多个不同的校准样品进行校正，涉及的温度范围应覆盖全部测量温度。

③ 把测得的 DTA 单位质量峰面积数据 A、B、C、D、E、F、G 分别填入表 1-5 中。

④ DTA 灵敏度计算方法 DTA 信号是由传感器检测的，它是

表 1-5 纯金属的熔化温度及其焓变值

金属	纯金属的熔化温度 /℃	标准焓变值 /(mJ/mg)	实测值(单位质量峰面积) /( $\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{mg}$ )
铟	156.6	28.59	A
锡	231.9	60.62	B
铅	327.3	23.22	C
锌	419.5	111.4	D
铝	660.4	397.0	E
银	961.93	102.8	F
金	1064.43	64.8	G

定性反映 DTA 系统热流性质的信号。经增益放大后,把信号转换为热值。焓变校准系数  $K_c = \text{标准焓变值}/\text{实测值}$  (表 1-5),其模拟校准曲线如图 1-17 所示。

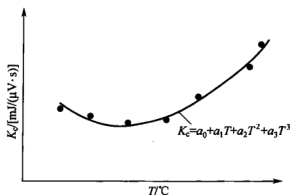


图 1-17 7 种纯金属的熔化温度与焓变校准系数的曲线

回归曲线方程  $K_c = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$  的系数  $a_i$  由最小二乘法求得,每个回归方程的系数分别与 DTA 灵敏度校准的  $a_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  系数相关。

通过 DTA 输出信号在不同温度下的灵敏度校准,DTA 输出信号可以量纲“ $\mu\text{V}$ ”来表示。也可以将 DTA 输出信号的量纲“ $\mu\text{V}$ ”转换为定量热量的量纲“ $\text{mW}$ ”来表示。为此,把这种经过在不同温度下的 DTA 灵敏度校准后的仪器称为 DSC。

(3) DTA 基线斜率校正 其基本原理见图 1-18。

DTA 斜率用式(1-13)计算:

$$\text{DTA 斜率输入值} = S' - \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{T_2 - T_1} \quad (1-17)$$

式中,  $S'$  为测量时的 DTA 斜率值;  $T_1$ ,  $T_2$  为基线上的两个温度点;  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$  为温度点  $T_1$  和  $T_2$  对应的纵坐标值。

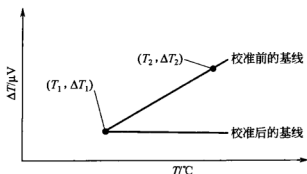


图 1-18 DTA 基线斜率校正图

(4) TG 灵敏度校正步骤 可按如下步骤进行。

① 在天平托盘上不放置任何试样和样品坩埚, 待信号稳定后, 清零, 然后以  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率开始测量, 温度设定范围: 从室温到仪器的上限温度, 并保存数据。

② 测量结束后, 待仪器温度降至室温, 利用其他天平称量 20mg 铂片的质量, 并精确至 0.1mg。

③ 仪器清零后, 把称量好的铂片放置在 TG 天平的试样盘上, 然后按上述①步骤进行操作, 注意此时 TG 信号不应清零。

④ 读出上述①和③步骤中不同温度下的热重差值  $\Delta m$ , 填写在表 1-6 中。

表 1-6 各温度时的热重差值

温度 / $^\circ\text{C}$	上述①和③步骤中 热重差值/mg	温度 / $^\circ\text{C}$	上述①和③步骤中 热重差值/mg	温度 / $^\circ\text{C}$	上述①和③步骤中 热重差值/mg
室温	$\Delta m_0$	400	$\Delta m_4$	800	$\Delta m_8$
100	$\Delta m_1$	500	$\Delta m_5$	900	$\Delta m_9$
200	$\Delta m_2$	600	$\Delta m_6$	1000	$\Delta m_{10}$
300	$\Delta m_3$	700	$\Delta m_7$		

注: 上述③步骤中的铂片称量均为 20mg。

⑤ 选择回归阶次 1、2 或 3 回归阶次取决于 TG 温度校准公

式的阶次，并基于 TG 的温度特性。为了消除温度对 TG 输出的影响，应将回归阶次设置为 2 或 3。如果回归阶次设置为 2 或 3 时，温度离校准点越远，则 TG 信号的准确性越差。在这种情况下，需要用多个不同的校准样品进行校正，涉及的温度范围应覆盖全部测量温度。

## 1.6.4 单一热天平的标定

### 1.6.4.1 质量的标定

热天平的质量称量最高灵敏度是很难标定的，因为它是微克级的，没有这种砝码可以在市场上购得。通常热天平的称量在几毫克至几十毫克，所以可以用 10mg 或 100mg 的标准砝码来标定称量质量。例如，用一个标准 10mg 砝码放在秤盘上，观察显示器的称量读数是否为 10.000mg，若有误差，应调节校正质量电位器使之达到该值。也有的厂商提供一个 100mg 的标准砝码，作为称量质量的标定砝码。

### 1.6.4.2 温度标定

热天平的测温热电偶是不与试样直接接触的，而与试样有一定的距离。当炉体在等速升温时，不可避免地会在试样周围有温度分布。尤其使用导热性差、比热容大的瓷坩埚时，则会更加形成明显的温度滞后。当试样发生大的放热或吸热时，试样和热电偶的温度差别就更大。通常热电偶与试样靠得很近，1mm 左右，同时炉体的均热区要大。

热天平温度标定通常采用下列两种方法。

(1) 居里点法 铁磁性材料加热到某一温度时，其导磁性能够很快完全消失的这一点温度，称为铁磁性材料的居里温度。居里温度只与材料的组分有关，只要组分不变，居里点温度不会改变。

校正时，将铁磁性材料放在天平试样的坩埚内，并在试样和炉子的下方放一块永久磁铁，如图 1-19 所示。由于磁场的作用，此铁磁性材料产生一个向下的力，天平发生增重。当炉子升温到该铁磁性材料的居里点温度时，铁磁性材料快速失去永久磁铁对它的向下拉力，由显示器上求得居里点温度，即为该铁磁性材料的居里点温度。

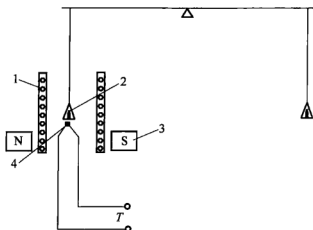


图 1-19 居里点测试方法示意

1—加热炉；2—铁磁性材料；3—永久磁铁；4—测温热电偶

当已知居里点温度铁磁性材料测试结果与文献值不一致时，应调节测温热电偶的上下位置以求一致。或者用计算机软件校正。

校正热天平温度时，应注意下列几点：

- ① 居里点样品应选择接近试样测试温度的材料；
- ② 升温速率一般为  $10 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；
- ③ 试样量适度，不宜太小，否则曲线不明显；
- ④ 温度读数为 TG 曲线的后沿切线交点所对应的温度。

铁磁材料不同，则居里点也不同，表 1-7 列出 8 种铁磁材料的居里点温度，表 1-7 中的居里点材料 2、3、6、7、8 号在热天平中所得到的结果如图 1-20 (TG 曲线) 所示。从热重图的后沿切线的交点所对应的温度为居里点温度。

表 1-7 一些铁磁材料的居里点温度 (文献值)

居里点材料名称	转变温度/ $^{\circ}\text{C}$	居里点材料名称	转变温度/ $^{\circ}\text{C}$
1. 蒙乃尔合金	65	5. 深拉镍铬合金	438
2. 阿卢梅尔镍铝锰电阻合金	163	6. 磁渗透合金	596
3. 镍	354	7. 铁	780
4. 穆镍铁坡莫合金	393	8. 海沙特 50	1000

(2) 熔断跌落法 用温度标定熔点的金属丝制成直径小于 0.25mm 的细丝，把一个质量约 10mg 的铂砝码吊挂在热天平放试

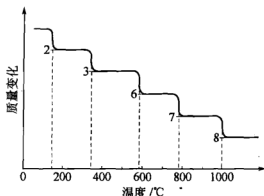


图 1-20 5 种强磁体的 TG 曲线

图中序号代表的强磁体见表 1-7

样上方的金属丝上,如图 1-21 所示。

当炉子升温到温度超过可熔断金属丝的熔点时,铂砝码跌落到铂秤盘内,热天平的 TG 曲线上产生一个冲击波动,这个冲击波动所对应的温度就应该是该金属丝的熔点。同样用熔断跌落法校正热天平温度时,也应注意两点:标定金属丝的熔点选择接近试样温度的材料;升温速率一般选  $10\sim 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。最好是被测试样的升温速率与校正时所用的升温速率相同。

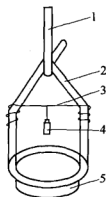


图 1-21 金属丝熔

断跌落法示意

- 1—铂铑吊丝; 2—铂吊篮; 3—金属丝; 4—铂砝码; 5—铂秤盘

## 1.6.5 TMA 的标定

### 1.6.5.1 位移的标定

TMA 位移的标定常用 1mm 厚、半径约 5mm 的蓝宝石材料。它的膨胀系数极小、耐氧化、耐腐蚀。将此蓝宝石放在 TMA 膨胀探头或针入探头上。从显示器上观察其测量值是否为 1mm, 否则调节位移校正电位器到 1mm。

### 1.6.5.2 温度的标定

TMA 温度的标定可采用铟 (In) 或锌 (Zn) 的熔点来校正温度。在铟 (或锌) 的上部和下部分别用薄的铝片相隔, 将它放在试样支架上, 如图 1-22 所示。顶部负荷加 5g 砝码。热电偶的位置应该放在试样的中间位置。



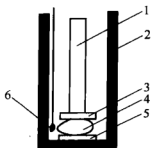


图 1-22 用钢标定  
TMA 温度的示意

- 1—膨胀探头；2—外套管；  
3—铝片；4—钢；5—铝片；  
6—热电偶

然后，以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温，当温度升到  $156.6^{\circ}\text{C}$  左右时，钢熔融，形变立即产生，从形变曲线上作出开始偏离前后的外延切线的交点，即为钢的熔点，如图 1-23 所示。如有偏差，则用校正电位器校正或用软件校正。

### 1.6.5.3 基线的校直方法

在做热分析升温实验时，即使放上空坩埚，其基线并非是一条平直的线。为了使基线平直，热分析仪器厂商往往在计算机软件方面采取校直方法，以提高仪器的

分辨率。

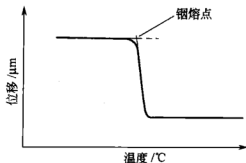


图 1-23 钢的形变曲线

(1) 基线背景扣除法 在进行实验以前，应对样品可能发生热效应的温度区间有大概的了解，选择较大的温度范围和合适的升温速率。如对 TG 热分析仪器来说，在托盘上放一个空坩埚。如对 DTA、DSC 或同时联用热分析仪器来说，在试样支架和参比支架上分别放上空坩埚，然后进行升温。升温结束后，将此基线（称为空白背景基线）存入硬盘，备以后调用。

在做试样实验时，选择与空白背景基线相同的升温速率。在升温时所采集的数据扣除在相应温度下存入硬盘中空白背景基线的数据，从而保证了基线的平直。这是热分析仪器厂商最常用的一种方法。

(2) 自动调整基线的斜率和曲率 选择好温度范围和扫描速率

后，仪器在升温过程中记录基线的漂移和弯曲程度，并自动调整基线的斜率和曲率。校直所需时间与扫描速率和所选温度范围有关，例如，在扫描速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、温度范围为  $50\sim 450^{\circ}\text{C}$  时，大概需要 4h 左右。标定过程也是控制分析软件进行反复试算的过程。一般在给定的温度范围内反复升、降温 3~5 次，直到软件认为满意为止。

(3) Tzero (温度零) 技术 这种技术首先分析研究了造成 DTA 或 DSC 基线不平直的原因。

热流方程：

$$\frac{d\Delta q}{dt} = -\Delta T/R_t + \Delta T_o(1/R_s - 1/R_t) + (C_t - C_s)dT_s/dt - C_t(d\Delta T/dt)$$

I
II
III
IV

(1-18)

式中， $q$  为热量； $\Delta T$  为试样温度与参比温度之差值； $R_t$  和  $C_t$  分别为参比侧热阻和热容； $R_s$  和  $C_s$  分别为试样侧热阻和热容； $\Delta T_o$  为热源温度与试样温度之差值；等式左边为 DTA 或 DSC 热流差；右边第 I 项为主热流差；第 II 项为两侧热阻不相同所引起的基线变化；第 III 项为两侧热容不相同所引起的基线变化；第 IV 项为两侧加热速率不相同所引起的基线变化。

为使热流基线平直，在采集热流曲线时扣除上式中的第 II、III、IV 项。而热阻和热容是随着温度的变化而变化的，所以需求得各个温度下的热阻和热容值。为此，先做两个实验。第一个实验时，在样品池支架上都不放试样和坩埚。第二个实验时，需在试样和参比支架上都放上较大的（大约 95mg）蓝宝石圆片样品（不带坩埚）。放在支架上的两片蓝宝石质量是已知的，其热容也是非常标准的。两个实验均使用了同样的方法，先预热炉子，然后在初始位置处平衡，保持等温 5min，然后以恒定的速率升温至最终温度，并保持等温 5min。温度范围应当至少与所需的实验范围相当。选用合适的加热速率（推荐  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）进行 Tzero 校准。通过软件计算出样品池两侧的热阻和热容值。图 1-24 示出了一台 DSC 的热阻和热容随温度变化的曲线。

由图 1-24 中得到热阻和热容随温度变化的数值后，就不难求得出式(1-18)中右边第 II、III、IV 项随温度变化的数值了。在升温

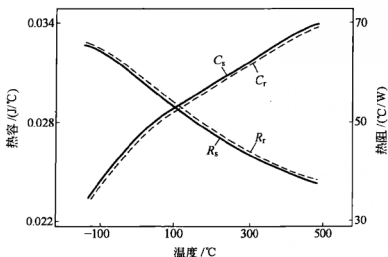


图 1-24 热阻和热容随温度变化的曲线

过程中采集试样热流数据时，计算机软件会自动扣除这 3 项的数值，基线变得平直了。这种 Tzero 技术由 TA Instruments-Waters LLC 的 Robert Danley 在美国申请了专利。

## 1.7 热分析仪器的检验

热分析仪器品种繁多，这里还是以 DTA、DSC、TGA 和 TMA 为主介绍一些检验内容和方法。

### 1.7.1 基线漂移的检验

空白基线是指试样坩埚和参比坩埚内都不放物质时的基线，有的生产厂商规定在两个坩埚内都放有等量的参比物时的基线。也有的厂商规定两个坩埚都取出时的基线。基线的允许漂移和噪声指标一般由生产厂商自定。一般开机测试前，需开机预热 30min。

在不升温时的基线漂移称为零漂，零漂主要由前置放大器和前置级传感元件以及室温变化所引起的。一般每小时零漂应小于最高灵敏挡量程的 3%。

在升温时的基线漂移称为温漂，温漂除了由于零漂所造成的原因外，还由于炉子的均温区太小、气体的对流、烟囱效应等影响。DTA 和 DSC 的支架不对称、热天平的浮力和努森（Kundsen）

力、TMA 的探头沾污以及等速升温的不均匀性等都会引起温漂。一般温漂在炉温从最低升到最高时应小于最高灵敏挡量程的 40%。由于计算机的发展,生产厂商常常采用扣除空白基线的方法使温漂大大减小。但温漂应符合生产厂商的允许指标。

### 1.7.2 升温曲线的等速性

在记录空白基线的温漂和噪声的同时,记录其最低温度到最高温度范围内的升温曲线。如果升温曲线在摇摆振荡地上升,则很可能是由于在温度控制系统中 PID 参数没有调好,此时应重调 PID 数值,直至炉温能够均匀地上升为止。如果在低温段的升温曲线能匀滑、等速地上升,随着温度的升高,升温曲线的振荡愈强烈,这很可能是由于采用了非线性较大的热电偶作为温控热电偶,例如铂-铂铑<sub>10</sub>或铂铑<sub>6</sub>-铂铑<sub>30</sub>的热电偶,这种热电偶在低温时每升高 1℃,其热电势很小,而在高温时,每升高 1℃时,其热电势较大,也就是说,高温时的热电势灵敏度变大而使炉温系统不稳定振荡,对这种热电偶的温控系统最好采用变 PID 或自适应控制方式。

升温曲线的等速性可以采用定时记录或观察温度的升高值。如果是大容量炉体,等速升温性较差。因为炉体的热惯性大,温度难以控制得很好,故有的热分析仪器厂商采用了控温热电偶放在炉壁,测量温度的热电偶放在炉中央,这样,炉温容易控制,不易振荡,但牺牲了测量温度的等速性。特别是在刚开始升温时升温速率慢。在高温时由于炉子散热加大,也会使升温速率变慢,中间一大段范围内符合程序升温,以等速升温。同时这种炉子在升温-恒温控制时容易温度过冲,恒温时的性能也较差。故尽可能选用热容量、热惯性小的炉体,这样非但控温方便,而且降温也快,节省时间,多做实验。例如 Perkin-Elmer 公司的功率补偿型 Diamond DSC,可在 500℃/min 升温速率下测试。降温速率也是很快的,在室温情况下,在 4min 内可由 725℃降至 100℃。

### 1.7.3 转变温度的检验

在实验前首先做好标准试样的温度校正,如果是 DTA 或 DSC 仪器,同时做好标准试样的焓变校正。在校验时同样采用标准试样至少两个来校验温度和焓变值。升温速率常用 10℃/min 或 20℃/min。每

个标准试样做 3 次重复实验，其标准偏差、温度和量热精度应符合生产厂商说明书中的指标。

对热天平来说，应该根据生产厂商提供的居里点法或熔断跌落法使用的 2~3 种标准试样做温度实测实验，做 3 次重复实验，其标准偏差和温度应符合生产厂商说明书中的指标。

TMA 仪器同样做 2~3 种标准试样的测试，其标准偏差和温度也应符合生产厂商说明书中的指标。

### 1.7.4 噪声的检验

噪声是指试样在没有热反应时，由于前置放大器和前置传感元件以及接地干扰等所引起的基线无规则地随机波动，相近波动的峰值即为噪声的大小，这个值可以从显示设备上测得，应小于生产厂商所允许的数值。这个噪声也可以采用低通滤波滤去高频噪声。但滤波太强也会影响热分析仪器出峰的高度和尖锐度。一般噪声应小于最高灵敏挡量程的 1%。

### 1.7.5 灵敏度的检验

热分析仪器的灵敏度很高，很难用标准材料检验，例如 DSC 的灵敏度为  $0.03\mu\text{W}$ 、热天平的灵敏度为  $0.03\mu\text{g}$ 、TMA 的灵敏度为  $10\text{nm}$  等。

对灵敏度的含义各生产厂商也不完全有相同的理解，有的认为是可确切检知的最小量，有人理解为可读数字的最小单位，也有人理解为检测极限。灵敏度的数值也无法采用计量设备去计量、核对。

有人提出采用液晶材料来检测 DSC 的灵敏度。液晶材料可以在一个宽区间显示出分子有序度不同的液晶相，这些转变所涉及的能量可能很低，使其辨认很困难。Perkin-Elmer 公司在 Diamond DSC 仪器上做了液晶相转变的实验。如图 1-25 所示。从图 1-13 中能清楚地观察到这些低能量的转变。如果将 DSC 曲线集中到  $76\sim 96^\circ\text{C}$  范围内，将 DSC 曲线放大，那么就能够辨认出发生在这个温度范围内的一些小的吸热变化，这些转变所涉及的能量非常小 ( $0.024\text{J/g}$ )。

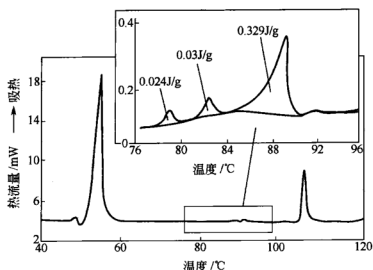


图 1-25 液晶相转变

### 1.7.6 分辨率的检验

分辨率常常与灵敏度混为一谈，认为是仪器能分辨出的最小度量。也有人认为分辨率是指分离处于靠得很近的转变能力的一种度量。在说明书上所说的分辨率是指前者。但在做实验判别其分辨率时是指后者。例如 DSC 的分辨率的优劣可采用如下实验方法。

① 用 4 份  $\text{SiO}_2$  和 1 份  $\text{K}_2\text{SO}_4$  混合后放在 DSC 支架上，以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温。由于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  出峰时的外延起始温度仅相差  $10^\circ\text{C}$ ，分别为  $573^\circ\text{C}$  和  $583^\circ\text{C}$ ，故它们在 DSC 曲线上的峰

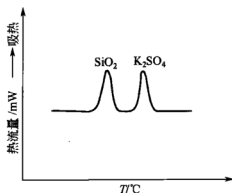


图 1-26 一种表示 DSC  
分辨率的实验曲线

比较接近。优良的 DSC 分辨率能完全分离这两个峰，如图 1-26 所示。但如果分辨率不好，则两个峰是相连的。相连程度愈多，则分辨率愈差。这种测量方法只能定性比较不同仪器分辨率的优劣。

② 荷兰热分析协会 (TAWN) 建议使用 4,4'-氧化偶氮基苯甲醚作为评价 DSC 分辨率和灵敏度性能的标准物。这种物质在 117℃ 和 134℃ 有两个邻近的吸热转变。用氮气为冲洗气，以 20℃/min 的速率升温，试样量为 5mg。用热流响应在两个转变区域之间回到基线的好坏程度来评定 DSC 仪器的分辨率。仪器的分辨率愈高，则热流响应回到基线的程度愈高，如图 1-27 所示。

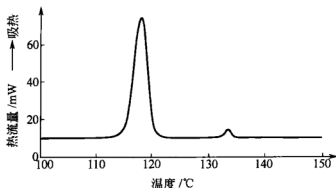


图 1-27 氧化偶氮基苯甲醚的 DSC 曲线

③ 更有一种方便而简单测量 DSC 分辨率的方法是取标准试样钢 1mg，升温速率为 10℃/min，在 150~170℃ 之间发生一个吸热峰（熔融）。将其峰高除以半峰宽就是表征它的分辨率指数  $R$ 。 $R$  值愈大，则分辨率愈高。Mettler 公司的 DSC 822 上得到  $R > 26.2 \text{ mW}/^\circ\text{C}$ 。

### 1.7.7 热量、质量、位移的校验

对 DSC 来说，校验热量仍然是采用标准物质，可对钢、锌等做 DSC 实验，每分钟升温 10℃，从 DSC 曲线上的钢熔融吸热峰上求得面积即为焓变，应为 28.45J/g，若在允许误差范围内就可以了。否则重新校正焓变（即热量）。

对热天平来说，校验质量采用标准砝码 100mg 或 10mg，屏幕显示应在允许误差范围之内。然后校正线性度，可用 10 个 10mg 砝码，每挂一个 10mg 砝码记下屏幕显示值，直到 10 个 10mg 砝码

挂完, 观察其线性度是否在允许误差范围内。

为了观察对热量(焓变)和质量的噪声和漂移, 人们常常采用一水草酸钙为标样做实验, 升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 从室温升到  $900^{\circ}\text{C}$ 。DSC 曲线的第一个吸热峰为脱水, 第二个吸热峰(在氮气下)为放出一氧化碳。如果在氧气下为放热峰, 因为放出的一氧化碳立即与氧气反应, 此放热量大于一氧化碳分解的吸热量, 故呈放热。第三个吸热峰为放出二氧化碳。

将一水草酸钙做热天平实验, 升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 从室温升到  $900^{\circ}\text{C}$  充氮气实验。TG 曲线第一个失重台阶的理论值为 12.32%, 第二个失重台阶的理论值为 19.16%, 第三个失重台阶的理论值为 30.11%。若实验结果与理论值相比未超过 5% 误差, 则认可。

对 TMA 的校验, 除了采用标准厚度的蓝宝石做位移校准外, 还应做一个纯铝(或纯铜)的升温膨胀实验, 其膨胀系数应符合文献值。

## 1.8 热分析曲线与热分析数据基本特性的标志

本章依据新版国标 GB/T 6425—2008《热分析术语》和国家标准 GB/T 13966—1992《分析仪器术语》, 并参照 ASTM E2161-01 Standard terminology relating to performance validation in thermal analysis 和 JIS K0129《热分析通则》, 综合叙述有关热分析方法(数据)和热分析仪器的基本特性标志。

### 1.8.1 热分析的测量结果

#### 1.8.1.1 热分析曲线

热分析的测量结果称曲线(curve), 不称热谱(thermogram), 如 DSC 曲线、DTA 曲线、TG 曲线、TMA 曲线、DMA 曲线等。横坐标表示温度  $T$  或时间  $t$ , 纵坐标为相应的物理量, 如上述测量中的热流量(热流速率)  $[(\text{heat flow}) (\text{d}Q/\text{d}T)]$ 、温差  $\Delta T$ 、质量损失  $\Delta m$ 、长度(或体积)变化  $\Delta L$  (或  $\Delta V$ )、模量  $G$  和损耗  $\tan\delta$ ; 纵坐标不可以记为 DSC/mW、TG/mg、TMA/mm 等, 其中的



DSC、TG、TMA 是方法的缩略号，并不是物理量的符号。

### 1.8.1.2 热分析曲线的微商处理

热分析曲线 (curve of thermal analysis) 有些信息只表现为基线的偏移 (转折)，如将其对温度 (或时间) 进行微商 (derivative)，便可将转折变换为更易辨认的峰，有利于检测少量组分的微弱信号，如聚合物共混物的  $C_p$ - $T$  曲线，当其中的某一组分的质量分数为 3% 或 5% 时，则该组分的玻璃化转变就很不明显，而在  $dC_p/dT$ - $T$  曲线上便十分清晰呈现两组分各自的  $T_g$  吸热峰。可将此曲线称作微商热容曲线 (derivative heat capacity curve)。此种做法早已应用于热重法，即微商热重法 (derivative thermogravimetry)，测得的是微商热重曲线 (DTG curve)。同样也可用于 DSC、DTA 和 TMA，诸如，微商差示扫描量热法 (derivative differential scanning calorimetry)、微商差示热分析法 (derivative differential thermal analysis)、微商热机械分析法 (derivative thermomechanical analysis)。

### 1.8.1.3 热分析曲线某些特征点 (或区段) 的表示

(1) 基线 (baseline) 无试样存在时产生的分析轨迹。或者说，在恒定的条件下，仪器的响应信号曲线。以 DTA 曲线和 TG 曲线为例，当有试样存在时，系指试样无 (相) 转变或反应发生时，DTA 曲线温度差  $\Delta T$  或 TG 曲线质量损失  $\Delta m$  近似为零的区段。

(2) 准基线 (virtual baseline) 假定反应或转变热为零，通过反应或转变区画的一条推测的线。假定热容随温度的变化呈线性，利用一条直线内插或外推试样基线来画出这条线。如果在反应或转变过程热容没有明显变化，便可由峰的起点和终点直接连线画出基线；如果出现热容的明显变化，则可采用 S 形基线。

(3) 外推始点 (onset) 与始点 (initial) 外推始点是指热分析曲线的基线延长线与通过曲线拐点所做切线的交点，该点所对应的温度称作外推起始温度 (extrapolated onset temperature)；而始点是指开始偏离基线的点。这两者有时混同使用，应予注意。

(4) 斜率 (slope) 对于呈线性的曲线，斜率是  $y$  轴的变化增

量与  $x$  轴的变化量之比；而对于非线性曲线则为某一点的切线。

图 1-28 为基线与准基线示意图。

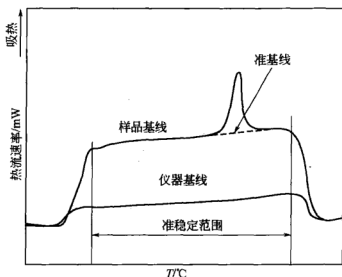


图 1-28 基线 (baseline) 与准基线 (virtual baseline) 示意图

### 1.8.2 热分析实验

(1) 空白实验 (blank test) 在测量过程不存在某一特定组分而测得的测量值。就热分析而言，不用试样，或用热惰性物质作为试样，或在差示测量时以参比物为试样所进行的热分析实验。

(2) 校准 (calibration) 定量测量信号的核对、调整或一系列标化。是指在规定条件下为确定测量仪器或测量系统的示值与被测量对应的已知值之间关系的一组操作。可以用校准的结果评定测量仪器、测量系统的示值误差，或给任意标尺的标记赋值。有时把校准的结果表示为校正因子或校准曲线形式（表示被测量值与仪器实测值之间的关系曲线）的一系列校正因子。

(3) 被测物（被分析物，analyte）某种分析测量的特定组分。

### 1.8.3 热分析仪器与实验结果的质量表征

(1) 质量因数 (figure-of-merit) 当决定某一特定测量状况的可应用性，确信某种方法的性能特性是有益的，典型的质量因数包括准确度、重复性、灵敏度等。

(2) 准确度 (accuracy) 实验测量值与公认文献值 (约定真值) 的一致程度, 是系统误差引起的测得值与真值的偏离程度。

(3) 精密度 (precision) 相同性质重复测量的一致程度, 是由随机误差引起的测得值与平均值的偏离程度。

(4) 灵敏度 (sensitivity) 方法或仪表区别含有不同量待测样的能力, 可以检测限 (detection limit) 和定量限 (quantitative limit) 作为灵敏度的标志。灵敏度可以用仪器的输出量与输入量之比  $S$  表示。对于非线性响应的仪器, 则为输出量对输入量的导数, 即:

$$S = dR/dQ \quad (1-19)$$

式中,  $R$  为输出量;  $Q$  为输入量。

如 DSC 被测量是热流速率的改变  $\Delta\Phi$  (如以  $\mu W$  表示), 信号输出是电压  $\Delta U$  (如以  $\mu V$  表示), 则灵敏度的单位应为  $\mu V/\mu W$  (或  $V/W$ )。

(5) 检测限 (detection limit) 被分析物可确切检知的最小量, 如商品 DSC 仪器技术规格的“灵敏度” $1\mu W$ 、 $0.5\mu W$  等, 就是指检测限, 即仪器能确切反映的输入量的最小值。有的将其定义为两倍噪声与灵敏度之比, 以符号  $D$  表示:

$$D = 2N/S \quad (1-20)$$

式中,  $N$  为噪声;  $S$  为检测器灵敏度。

(6) 定量限 (quantitative limit) 可定量的最小量, 并具有可接受的准确度和精密度。

(7) 噪声与信噪比 (noise, signal-noise ratio) 噪声是由于各种未知的偶然因素所引起的基线无规则的起伏变化。以基线振幅的  $1/2$  作为噪声 ( $N$ ), 由基线到峰顶的高度为信号 ( $S$ ), 以  $S/N$  大于 2 或 3 为信号的检出下限。

(8) 分辨力 (resolution) 以某种合适的分析水平分离处于靠得很近的转变能力的一种定量度量, 常以分辨率、分离度等表示。热分析仪器分辨率是指在一定条件下仪器分辨靠得较近的 (相差  $10^\circ C$  以内) 两个热效应的能力。具体表示法请参阅文献。

(9) 时间常数 (time constant) 某一体系相应快速性的度量。时间常数越短, 则分辨率越好。DSC 测量系统的时间常数  $\tau$  是试样产生一个阶段式的恒定热流速率并突然停止后, 测量信号达到新

的最终值的  $1/e$  (即降到两个恒定值之差的 63.2%) 所需的时间。

(10) 线性度 (linearity) 由最佳拟合线的各输出点到离线数据的最大偏离, 以满量程计算输出的百分比表示。

(11) 选择性 (selectivity) 当试样含有干扰成分时, 仪器或方法准确而独特测量其中所含被分析物的能力。

(12) 重复性 (repeatability) 在相同条件下, 对同一被测量进行多次测量所得结果之间的一致性。

(13) 再现性 (reproducibility) 在改变了的测量条件下, 同一被测量的测量所得结果之间的一致性。即由各实验室间的共同实验 (round-robin testing) 确定的。

(14) 漂移 (drift) 因仪器性能而使基线输出产生相当缓慢的变化, 取在规定时间内任意两点间的最大偏移。

(15) 实验标准偏差 (experimental standard deviation) 在对同一被测量进行  $n$  次测量时, 表示测量结果分散程度的参数  $S$ , 按式(1-21) 计算:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1-21)$$

式中,  $X_i$  为第  $i$  次测量结果;  $\bar{X}$  为所测  $n$  个结果的算术平均值。

(16) 变异系数 (coefficient of deviation) 与相对标准偏差 (relative standard deviation) 变异系数为实验标准偏差与算术平均值的绝对值之比。相对标准偏差是以百分比表示的变异系数。

(17) 批准、确认、经检定 (用证书等形式) 证明、保证 (validation, certify) 是指欲从事某件事提供文件证据的过程。如热分析经检定赋值并有鉴定机构证书用于进行温度校准的物质, 可称有证标准物质 (certified standard material) 或称检定参样 (certified reference material)。

## 参 考 文 献

[1] GB/T 6425—2008. 热分析术语. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- [2] Liu Zhenhai, Li Hongfei. *Frontiers Chemistry in China*, 2009, 4 (4): 352-359.
- [3] Wunderlich B. *Thermal analysis of polymeric materials*. Berlin: Springer, 2005; Turi E, Ed. *Thermal characterization of polymeric materials*. Revised 2<sup>nd</sup> ed. New York: Academic Press, 1997.
- [4] Reading M, Hourston D J, Eds. *Modulated temperature differential scanning calorimetry: Theoretical and practical applications in polymer characterization*. Netherlands: Springer, 2006.
- [5] Thomas L C. *Modulated DSC technology*. Ehrenstein G W, Riedel G, Trawiel P. *Thermal analysis of plastics: Theory and practice*. Cincinnati: Hanser Gardner, 2004.
- [6] Lorinczy D, Ed. *The nature of biological systems as revealed by thermal methods*. Dordrecht: Kluwer, 2004.
- [7] Hatakeyama T, Quinn F X. *Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science* 2<sup>nd</sup> ed. Chichester: John Wiley, 1999.
- [8] Hatakeyama T, Hatakeyama H. *Thermal properties of green polymers and biocomposites*. Dordrecht: Kluwer, 2004.
- [9] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学、热分析. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [10] Yang Tingqing, Zeng Fandi, Xie Xiaolin, Eds. *Advances in rheology*. Wuhan: Publisher of Huazhong University of Science and Technology, 1999.
- [11] 刘振海等. 分析化学手册 (第6分册, 2003; 第8分册, 2000). 北京: 化学工业出版社.
- [12] Hatakeyama T, Liu Zhenhai, Eds. *Handbook of thermal analysis*. Chichester: John Wiley, 1998.
- [13] Cheng S Z D, Ed. *Handbook of thermal analysis and calorimetry Vol 3: Applications to polymer and plastics*. Amsterdam: Elsevier, 2002.
- [14] Sorai M, Ed. *Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis*. Hoboken: John Wiley, 2004.
- [15] Jandali M Z, Widmann G 著. 热分析应用手册: 热塑性聚合物. 陆立明, 唐远旺, 蔡艺译. 上海: 东华大学出版社, 2008; Rudolf Riesen 著. 热分析应用手册: 热固性树脂. 陆立明译. 上海: 东华大学出版社, 2009; Schawe J E K 著. 热分析应用手册: 弹性体. 陆立明译. 上海: 东华大学出版社, 2009.
- [16] 刘振海, 嵇山立子, 陈学思. 聚合物量热测定. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [17] 刘振海, 徐国华, 张洪林. 热分析仪器. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [18] 泉美治等. 仪器分析导论. 第2版. 刘振海等译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [19] 陆立明. 高分子通讯, 2009 (3): 62-74.
- [20] Minakov A A, Schick C. *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78: 073902.
- [21] Guo Qipeng, Liu Zhenhai. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59: 101-120.
- [22] Cong G M, Huang Y H, Macknight W J, Karasz F E. *Macromolecules*, 1986, 19: 2765.

- [23] Ying J R, Liu S P, Guo F, Zhou X P, Xie X L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91 (3): 723-731.
- [24] McNally T, McShane P, Nally G M, Murphy W R, Cook M, Miller A. *Polymer*, 2002, 43: 3785.
- [25] Liu Zhenhai, Yang Zhenjiang, Zhang Zeyi, Chen Zhongqing, Fu Guozhen. *Thermochimica Acta*, 1988, 123: 163-168.
- [26] Liu Zhenhai. *Thermochimica Acta*, 1991, 183: 73-90.
- [27] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华 编. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [28] 印永嘉, 奚正楷 编. 物理化学简明教程. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [29] 刘振海, 徐国华, 张洪林 编著. 热分析仪器. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [30] 汪存信, 程慧源. 量热法, 化工百科全书: 第10卷. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [31] 胡英主编. 物理化学参考, 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [32] 鲍景旦. 实用热化学, 上海: 华东化工学院出版社, 1989.
- [33] Barthel J. 温度滴定法. 翟宗玺译. 北京: 科学出版社, 1986.
- [34] 刘振海, Hatakeyama T, 安立佳. 热分析与量热学术语及其定义的沿革与发展. 药物分析杂志, 2003, 增刊: 154-158.
- [35] 汪存信, 程慧源. 量热法, 化工百科全书: 第10卷. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [36] 鲍景旦. 实用热化学. 上海: 华东化工学院出版社, 1989.
- [37] Barthel J. 温度滴定法. 翟宗玺译. 北京: 科学出版社, 1986.
- [38] 胡英主编. 物理化学参考. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [39] 史启祯, 赵凤起, 同海科, 胡荣祖. 热分析动力学与热动力学. 西安: 陕西科学技术出版社, 2001.
- [40] Hemminger W, höhne G. *Calorimetry (Fundamentals and Practice)*. Beach: Weinheim Deerfield, 1984.
- [41] 顾月珠主编. 基础化学实验(Ⅲ)——物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [42] Boersma S L. *J Am Ceram Soc*, 1955, 38: 281.
- [43] Lewis A F, Gillham J K. *J Appl Polym Sci*, 1962, 6: 122.
- [44] Waston E S, et al. *Anal Chem*, 1964, 36: 1233.
- [45] 徐国华等编. 常用热分析仪器. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [46] Dun Chen, David Dollimore. *Thermochim Acta*. Vol 249. 1995.
- [47] Perkin-Elmer 仪器公司编. *Diamond TG/DTA 实用培训教程*. 上海: 2004.
- [48] TA 仪器公司编. *QDSC 操作手册*. 上海: 2004.
- [49] 刘振海等. 聚合物量热测定. 北京: 化学工业出版社, 2002.

## 第2章

# 热分析仪器常用传感器及电子电路

### 2.1 常用传感器

#### 2.1.1 差动变压器

热机械分析仪中的位移测量通常采用差动变压器，也有采用电感、电容或激光等测量器。采用差动变压器的优点是测量位移量大，价格低廉，线性度能满足一般要求等，故广泛地被制造厂所采用。

差动变压器按磁路闭合与否可分为开磁路式和闭磁路式。前者常用于测量大的位移量，宜用在热机械分析仪中。

图 2-1 示出一种常用的开磁路差动变压器的结构及其漏磁感应强度  $B_{L_1}$ 、 $B_{L_p}$  和  $B_{L_2}$  的分布曲线。

实际上，对于开磁路结构而言，其漏磁分布是很复杂的，但为了计算方便，这里假定漏磁完全限定在动磁心所处的范围之内，并忽略磁通在动磁心中及在外层铁磁屏蔽之中的磁阻。

如果初级线圈中的电流为  $I_1$ （有效值），匝数为  $W_1$ ，工作频率为  $f$ ，次级线圈匝数为  $W_s$ ，其中  $r_o$ 、 $r_1$ 、 $L_2$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $L_1$ 、 $X_1$ 、 $X_2$  已在图 2-1 中表示，则可以推导出次级线圈 I 的感应电势（有效值）为（推导从略）：

$$E_2 = \frac{f I_1 W_1 W_s \pi^2}{\ln \frac{r_o}{r_1}} \times \frac{2L_2 + b}{mL_s} X_1^2 \times \frac{4\pi}{10^9} \quad (2-1)$$

次级线圈 II 的感应电势（有效值）为：

$$E_2' = \frac{f I_1 W_1 W_s \pi^2}{\ln \frac{r_o}{r_1}} \times \frac{2L_1 + b}{mL_s} X_2^2 \times \frac{4\pi}{10^9} \quad (2-2)$$

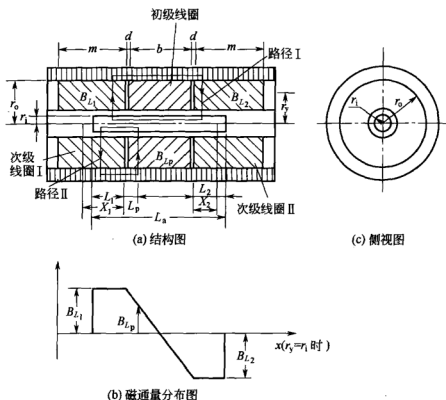


图 2-1 开磁路差动变压器

两个反相串联的次级线圈的输出电压（有效值）为：

$$V_2 = E_2 - E'_2 = K_1 X_0 (1 - K_2 X_0^2) \quad (2-3)$$

$$X_0 = \frac{1}{2} (X_1 - X_2) \quad (\text{位移量})$$

$$K_1 = \frac{16\pi^3 f I_1 W_1 W_s (b + 2d + X_0) X_0}{10^9 m L_a \ln \frac{r_0}{r_1}} \quad (\text{灵敏度})$$

$$K_2 = \frac{1}{(b + 2d + X_0) X_0}$$

式(2-3) 中的非线性项为：

$$\epsilon = K_2 X_0^2 \quad (2-4)$$

假定动磁心的最大行程限定在次级线圈内，对于给定的精度及最大位移量，当  $X_0 = b$  时，传感器的总长是最短的（证明从略）。在此条件下，忽略  $2d$ （它比  $b$  小得多），可得：



$$V_2 = \frac{16\pi^3 f I_1 W_1 W_s}{10^9 \ln \frac{r_o}{r_i}} \times \frac{2b^2 X_0}{3m} \left(1 - \frac{X_0^2}{2b^2}\right) \quad (2-5)$$

$$K_2 = \frac{1}{2b^2}$$

因此, 对于给定的最大位移量  $X_{\max}$  及非线性误差  $\epsilon$  后, 由式 (2-4) 可求出:

$$\text{初级线圈长} \quad b = \frac{X_{\max}}{\sqrt{2\epsilon}} \quad (2-6)$$

$$\text{次级线圈长} \quad m = b + X_{\max} + \delta \quad (2-7)$$

这里  $\delta$  为一小段附加长度, 以保证在最大行程时, 动磁心不致伸出线圈。动磁心长度为:

$$L_s = 3b + 2d \quad (2-8)$$

已知这些数值, 即可计算出灵敏度  $K_1$  值。

实际应用中, 常取  $L_s = 10r_1$ ,  $r_o = 2 \sim 8r_1$ , 初级线圈的  $I_1$  和  $W_1$  取决于电源电压、磁路状况、工作频率等。关于次级线圈匝数  $W_s$ , 取决于后级放大时的输入阻抗, 如果输入阻抗高, 则应尽可能取得多一些, 或者按阻抗匹配的要求取值。在电源电压频率为 500Hz 时, 上述方法可获得较满意的结果, 如果频率太高, 在动磁心中及磁屏蔽中的涡流损耗已不可忽略, 故灵敏度要下降。

从式 (2-3) 中可见, 为了要减小非线性项, 即要减小  $K_2$ , 可以采用增加  $b$  的方法。

## 2.1.2 发光二极管与光敏三极管

通常人们把物体向外发射出可见光的现象称为发光。但对光电技术领域来说, 光辐射还包括红外、紫外等不可见的频段。此外, 一般认为发光是由于物体温度升高而产生, 但也有冷发光的现象。因此, 按激发方法的不同, 发光可分光致发光、化学发光、摩擦发光、阴极射线致发光、电致发光等。而实用的电致发光又有结型 (注入式)、粉末、薄膜电致发光三种形态。本节主要介绍目前已得到广泛应用的注入式半导体发光器件以及使用这种器件的光电耦合器件。下面分别介绍发光二极管与光敏三极管。

### 2.1.2.1 发光二极管

(1) 发光二极管 发光二极管 (即 LED) 是一种注入式电致发光器件, 它由 P 型和 N 型半导体组合而成。其结构示意图如图 2-2 所示。实际是将 PN 结管芯烧结在金属或陶瓷底座上, 然后用透明环氧树脂封装而成。当 PN 结加上正向电压时, 结区势垒降低, P 区的空穴载流子  $p$  向 N 区扩散, N 区的电子  $n$  向 P 区扩散,  $p$  与  $n$  在 PN 结区相遇复合释放能量而发光。

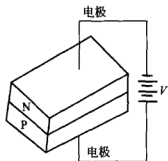


图 2-2 发光二极管结构示意图

制作发光二极管的材料很多, 主要有直接带 (直接跃迁) 材料 GaAs、GaN 和 ZnSe, 间接带 (间接跃迁) 材料 GaP 以及利用窄禁带的直接带材料 GaAs 与宽禁带的间接带材料 GaP 生长的混晶  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 。这种混晶的好处是可以得到比原来直接带更宽的禁带, 同时仍然保持直接带性质的新三元化合物材料。显然,  $E_g$  越宽, 释放能量越大, 发光波长越短。但当某种材料具有不同掺杂时, 可发出不同颜色的光。如 GaP 掺 Zn 与氧时, 可发出  $0.7\mu\text{m}$  的红光, 而 GaP 掺 Zn 与氮时, 则发出  $0.56\mu\text{m}$  的绿光。

这种发光器件和白炽灯泡相比, 有体积小、耐冲击、寿命长、功耗低、响应快、可靠性高、颜色鲜明、易和集成电路匹配等特点, 因而获得了广泛的应用。

(2) 发光光谱 指发光的相对强度 (或能量) 随波长 (或频率) 变化的分布曲线。它直接决定着发光二极管的发光颜色, 并影响它的流明效率。发射光谱的形成是由材料的种类、性质以及发光中心的结构决定的, 而与器件的几何形状和封装方式无关。描述光谱分布的两个主要参量是它的峰值波长和半强度宽度 (称为半宽度)。如图 2-3 所示。

### 2.1.2.2 光敏三极管

(1) 光敏三极管 一种相当于在基极和集电极之间接有光电二极管的普通三极管, 因此, 结构与一般晶体管相类似, 但也有其特

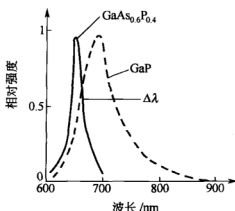


图 2-3  $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$  与  $\text{GaP}$  的发射光谱

殊的地方。为了对光有良好的响应，必须有一个感光面，即一个对光敏感的二极管。在正常工作情况下，此二极管应反向偏置。因此，不管是 P-N-P 还是 N-P-N 光敏三极管，一般用基极-集电极结作为受光结。它们的简化原理如图 2-4 所示。

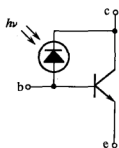


图 2-4 光敏三极管  
简化原理

## (2) 光敏三极管特性

① 光照特性 零偏时，光敏三极管无信号电流输出，而光敏二极管仍有光电流输出。除此以外，曲线还有两个明显的特点，一是随着入射光强的增加， $I_c$  有饱和的趋势，即光电流与入射光照度成非线性关系。如图 2-5(a) 所

示，它表现为曲线族上密下疏，这可归结为电流放大倍数  $\beta$  是信号电流的函数。不过，并不是所有的光敏三极管均如此，有的光敏三极管在一定的照度范围内光电流与光照可以有较好的线性，如图 2-6(a) 所示。图中 I、II、III、IV 为逐步增加一个相等工作电压的曲线，好的线性表现为曲线之间有较均匀的间距。而在过低的工作电压下光电流与光照呈非线性关系，如图 2-6(b) 所示。因此，为了尽可能减小工作电压对线性的影响，光敏三极管必须加上较高的工作电压。

② 频率响应 它与结构、负载及时间常数  $R_{be}C_{be}$  及  $R_LC_{ce}$  有关。一般的光敏三极管，为了得到较大的信号电流，b、c 结做得

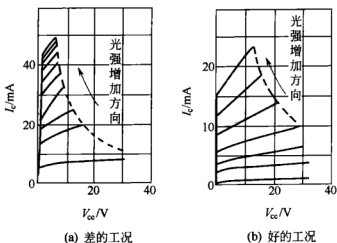


图 2-5 光敏三极管的  $I$ - $V$  特性

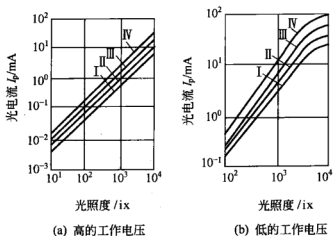


图 2-6 光敏三极管的光电流与光照度的关系

较大。因此，电容  $C_{eb}$ 、 $C_{bc}$  及  $C_{ce}$  均较大，它们严重影响着光敏三极管的频率响应。特别是  $C_{eb}$ ，由于结  $V_{be}$  处于正向，它的影响也最大。其次，在结两边产生的光生载流子的扩散过程需要一定的时间，扩散到结边界的光生载流子在结电场的作用下越过势垒也需要一定的时间。它们与器件本身的物理结构、工作状态及负载情况共同决定着光敏三极管的频率响应。光敏三极管的频率响应用上升时间  $t_r$  及下降时间  $t_f$  来表示，它们与  $I_c$  的关系如图 2-7 所示。从图 2-7 中可以看出，光强越弱 ( $I_c$  越小)，上升及下降时间就越大；负载电阻越大，上升及下降时间就越大。因此，为了取得较好的频

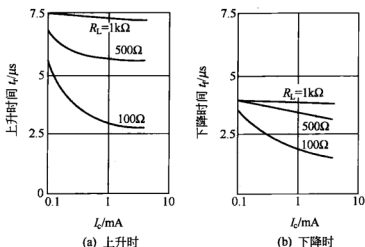


图 2-7 光敏三极管的频率响应特性

(当  $V_{ce} = 5\text{ V}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  时)

率响应和较高的信号输出，可以采用高增益、低输入阻抗的运算放大器与之配合。

③ 温度特性 众所周知，电流放大系数  $\beta$  随着温度的升高而变大。因此，光敏三极管的光电流随着温度的上升较光敏二极管快。这样，在小信号时，由于温度的增加使反向电流  $I_{ceo}$  急剧上升，导致探测性能大为下降，甚至使探测器完全失效。图 2-8 为反向电流  $I_{ceo}$  随温度变化的曲线，从图 2-8 中可见，温度从  $25^\circ\text{C}$  变化到  $100^\circ\text{C}$ ，反向电流  $I_{ceo}$  却变大了 5000 倍。

④ 光谱响应 它与硅光电器件一样，决定于材料的禁带宽度、器件几何结构和制作工艺。硅光敏管的光谱响应曲线如图 2-9 所示，它的峰值在  $800\sim 900\text{ nm}$  之间。也有一些用特殊工艺制作对蓝光灵敏的三极管，与蓝光电池一样，峰值可移到  $600\text{ nm}$ 。

## 2.1.3 热电偶与热电堆

### 2.1.3.1 热电偶

热电偶传感器简称热电偶。热电偶能满足温度测量的各种要求，它具有结构简单、测温精度高、范围宽 ( $-269\sim 2800^\circ\text{C}$ )、响应时间较快，具有较好的稳定性和复现性等特点，因此热电偶在测温领域中得到了广泛应用。

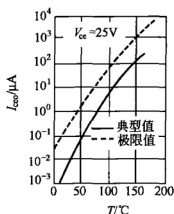


图 2-8 温度对反向电流的影响

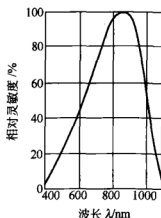


图 2-9 硅光敏三极管的光谱响应曲线

把两种不同的导体（或半导体）接成如图 2-10 所示的闭合回路，如果把它们两个接点分别置于温度各为  $t$  及  $t_0$ （设  $t > t_0$ ）的热源中，则在该回路中就会产生一个电动势，称之为热电动势，或称塞贝克电动势。这种现象就是热电效应或叫塞贝克效应。

如图 2-10 所示，闭合回路中的两种导体叫热电极。两个结点，一个称工作端或热端（ $t$ ），另一个称自由端或冷端。由这两种导体组合并将温度转换成热电动势的传感器叫热电偶。

热电动势是由两种导体的接触电动势（或称珀尔帖电动势）和单一导体的温差电动势（汤姆逊电动势）所组成。热电动势的大小与两种导体的材料及结点的温度有关。

组成热电偶的两种不同导体 A、B 接触时，由于材料不同，两者自由电子的密度不同，如  $N_A > N_B$ ，则必然在接触面上由 A 扩

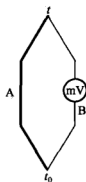


图 2-10 热电偶原理

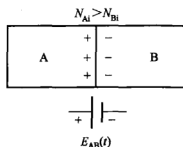


图 2-11 接触电势

散到 B 的电子将比由 B 扩散到 A 的自由电子数目多。因此导体 A 因失去电子而带正电, 导体 B 因得到电子而带负电, 在接触面形成电场, 如图 2-11 所示。这个电场阻碍了电子继续扩散, 达到动态平衡时, 在接触区形成了一个稳定的接触电动势  $E_{AB}(t)$ , 其大小为:

$$E_{AB}(t) = \frac{kt}{e} \ln \frac{N_{Ai}}{N_{Bi}} \quad (2-9)$$

式中,  $E_{AB}(t)$  为导体 A 和 B 的结点在温度为  $t$  时的接触电动势;  $e$  为电子负电荷,  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ;  $k$  为玻尔兹曼常数,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

热电偶材料一定时, 热电偶的总电动势  $E_{AB}(t, t_0)$  成为温度  $t$  和  $t_0$  的函数差, 即:

$$E_{AB}(t, t_0) = f(t) - f(t_0)$$

如果使冷端温度  $t_0$  恒定不变, 则对一定材料的热电偶, 其总电动势就只与工作端温度  $t$  成单值函数关系。

$$E_{AB}(t, t_0) = f(t) - C = \varphi(t) \quad (2-10)$$

式中,  $C$  为某一固定温度  $t_0$  决定的常数。

利用中间导体定律还可以得到标准电极定律。当结点温度为  $t, t_0$  时, 用导体 A、B 组成的热电动势等于 AC 热电偶和 CB 热电偶的热电动势的代数和, 即:

$$E_{AB}(t, t_0) = E_{AC}(t, t_0) + E_{CB}(t, t_0) \quad (2-11)$$

导体 C 称为标准电极 (一般由铂制成)。这就是标准电极定律, 根据标准电极定律, 采用同一个标准电极 (铂丝电极) 与各种不同的材料组成的热电偶, 以测试它们的热电特性, 配对成各式各样的热电偶, 这也是研究测试热电材料的通用方法, 它大大简化了热电偶的选配工作。各种常用热电极材料与铂标准电极相配后的热电动势见表 2-1。

为使热电动势与被测温度间呈单值函数关系, 需要把热电偶冷端的温度保持恒定, 并消除冷端  $t_0 \neq 0^\circ\text{C}$  所产生的误差。由于热电偶分度表是以冷端温度  $t_0 = 0^\circ\text{C}$  为标准的, 故实际使用时应当注意这一点。下面介绍几种常用的冷端温度处理方法。

(1) 冷端补偿法 在一定的温度范围内 ( $0 \sim 100^\circ\text{C}$ ), 使用热

表 2-1 几种热电极材料的物理性质

材料名称	符号及成分	以铂作负极时的 热电动势 $E(100,0)/\text{mV}$	适用温度 /℃		熔点 /℃	电阻温度系数 (0~100℃) /( $\times 10^{-3}/\text{℃}$ )
			长期	短期		
镍铝	95%Ni+5%(Al, Si, Mn)	-1.38~-1.02	1000	1250	1450	1.0
钨	W	+0.79	2000	2500	3422	4.21~4.64
化学纯铁	Fe	+1.8	600	800	1528	6.25~6.57
康铜	60%Cu+40%Ni	-3.5	600	800	1220	-0.04
考铜	56%Cu+44%Ni	-4.0	600	800	1250	-0.1
钼	Mo	+1.31	2000	2500	2623	4.35
化学纯铜	Cu	+0.76	350	500	1084.5	4.33
镍铬	90.5%Ni+9.5%Cr	+2.71~+3.13	1000	1250	1429	0.41
镍	Ni	-1.54~-1.49	1000	1100	1455	6.21~6.34
铂	Pt	0.00	1300	1600	1769	3.92~3.98
铂铑	90%Pt+10%Rh	+0.64	1300	1600	1847	1.67
银	Ag	+0.72	600	700	961.93	4.1

电性能与其所连接热电偶的热电性能相同的一种廉价导线。补偿导线的作用是：用廉价的补偿导线作为贵金属热电偶的延长线，以节约贵金属；将热电偶的冷端迁移至离被测对象（热源）较远且环境温度较恒定的地方，便于冷端温度的修正和减小测量误差；用较粗的补偿导线作为热电偶的延长线，可以减小热电偶回路的电阻。

使用补偿导线时必须注意：各种补偿导线只能与相应型号的热电偶配用，见表 2-2。使用时必须同名极相连；热电偶与补偿导线

表 2-2 常用热电偶补偿导线的特性

配用热电偶 (正-负)	补偿导线 (正-负)	导线外皮颜色		补偿温度 范围/℃	100℃热电动 势/mV	150℃热电 动势/mV
		正	负			
铂铑 <sub>10</sub> -铂	铜-铜镍 <sup>①</sup>	红	绿	0~150	0.643±0.023	1.025± $\begin{smallmatrix} 0.024 \\ 0.055 \end{smallmatrix}$
镍铬-镍 硅 铝	铜-康铜 (铁-康铜)	红	蓝	-20~100 (-20~150)	4.10±0.15	6.13±0.20
镍铬-考铜	镍铬-考铜	红	黄	—	6.95±0.30	10.69±0.38
铜-康铜	铜-康铜	红	蓝	—	4.10±0.15	6.13±0.20
钨铼 <sub>5</sub> -钨铼	铜-铜镍 <sup>②</sup>	红	蓝	0~100	1.337±0.045	—
铂铑 <sub>30</sub> -铂铑 <sub>6</sub>	铜-铜			0~150	±0.034	±0.092

① 99.4% Cu, 0.6% Ni.

② 98.2%~98.3% Cu, 1.7%~1.8% Ni.



连接处的温度不应超过  $100^{\circ}\text{C}$ ，否则也会由于热电特性不同带来新的误差。最后要指出的是，只有当新移的冷端的温度恒定或所配用的仪表本身具有冷端的温度自动补偿装置时，应用补偿导线才有意义。因此，热电偶的冷端必须妥善安置。

(2) 冷端恒温法 如图 2-12 所示。

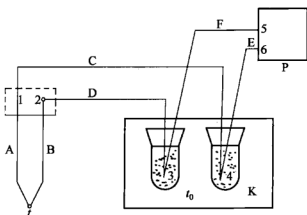


图 2-12 冷端恒温补偿法

图 2-12 中 A、B 为热电偶，C、D 为其补偿导线，E、F 为铜连接线，P 为显示仪表，K 为恒温槽或冰点槽，用以保持热电偶冷端温度稳定在  $t_0$ 。热电偶测量端温度为  $t$ ，冷端温度则恒定在  $t_0$ ，因此当测出热电动势  $E_{AB}(t, t_0)$  数值后，可以根据  $t_0$  的大小加以修正。必须注意测量时要保证接点 3、4（冷端）真正恒温外，还得保证 1、2 点温度一致，且其温度  $t_0$  不得超过补偿导线规定的使用温度。

(3) 补偿电桥法 基本原理是利用不平衡电桥所产生的电动势来补偿热电偶因冷端温度变化而引起热电动势变化值，如图 2-13

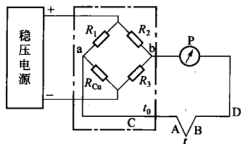


图 2-13 具有补偿电桥的热电偶测温线路

所示。

补偿电桥由电阻  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ （锰铜电阻）、 $R_{Cu}$ （铜电阻）组成，并由稳压电源供电。不平衡电桥串接在热电偶的测量回路中。热电偶的冷端与电桥电阻  $R_{Cu}$  感受相同的温度。通常取室温  $20^\circ\text{C}$  时使电桥平衡，即使  $R_1 = R_2 = R_3 = R_{Cu}^{20^\circ\text{C}}$ ，此时对角线 a、b 两点电位相等，电桥对仪表的读数无影响。当环境温度变化时， $R_{Cu}$  变化，平衡被破坏，电桥将产生一不平衡电压  $V_{ab}$  以补偿热电偶因冷端温度变化而引起的热电势变化值，从而使仪表指示出正确值。由于电桥是在  $20^\circ\text{C}$  时平衡，所以采用这种补偿电桥需把仪表的机械零位调整到  $20^\circ\text{C}$ 。

(4) 半导体集成电路补偿法 例如采用 AD590 半导体集成元件作冷端补偿，当室温升高  $1^\circ\text{C}$  时，其输出电流增加  $0.273\text{mA}$ 。只要把图 2-13 中的  $R_1$  换成 AD590，把  $R_{Cu}$  换成一个恰当数值的锰铜电阻，也可以实现冷端补偿。

下面介绍几种常用标准化热电偶。所谓标准化热电偶是指国家标准规定了其电动势与温度的关系和允许误差，并有统一的标准分度表的热电偶。

(1) 铂铑<sub>10</sub>-铂热电偶 (S) 由直径为  $(0.5 \pm 0.020)\text{mm}$  的纯铂丝（负极）和相同直径的由 90% 的铂和 10% 的铑制成的合金丝（正极）组成，其分度号为 S。它的性能见表 2-3。

由于容易得到高纯度的铂和铂铑合金，而且它们的物理化学性能稳定，耐高温，故 S 热电偶的复制精度和测量的准确性高，可用于精密测量。宜在氧化性及中性气氛中使用，可以在  $1300^\circ\text{C}$  范围内长期使用，短期测量温度可高达  $1600^\circ\text{C}$ 。其主要缺点是热电动势小，在高温环境中易受还原性气体和金属蒸气沾污而变质；铂铑热电极中的铑元素在高温下会升华，污染铂极，失去其测量的准确性，在使用 S 热电偶时必须注意。S 热电偶的材料系贵金属，故成本高。

(2) 镍铬-镍硅热电偶 (K) 这种热电偶由镍铬、镍硅制成，分度号用 K 表示。镍铬为正极，镍硅为负极。由于 K 热电偶化学性能稳定，复制性好，热电动势大，线性好，价格便宜，可在  $1000^\circ\text{C}$  以下长期使用，是工业生产中最常用的一种热电偶。

表 2-3 标准化热电偶的技术数据

热电偶名称	分度号 <sup>①</sup>	代号 <sup>②</sup>	热电极材料			电阻率 (20℃) /( $\Omega \cdot \text{mm}^2$ /m)	E (100,0) /mV	测温范围/℃		允许误差/℃	
			极性	识别	化学成分			长期 <sup>③</sup>	短期 <sup>④</sup>	温度 /℃	允许误差 /℃
铂铑 <sub>10</sub> -铂	S (LB-3)	S (WRP)	正	较硬	90%Pt, 10%Rh	0.24	0.645	0~1300	0~1600	≤600 >600	±1.5(Ⅱ级) (±3.0) ±0.5% <i>t</i>
			负	较软	100%Pt	0.16					
铂铑 <sub>30</sub> -铂铑 <sub>6</sub>	B (LL-2)	B (WRR)	正	较硬	70%Pt, 30%Rh	0.245	0.033	0~1600	0~1800	≤800 >800	±4(Ⅱ级) ±0.5% <i>t</i>
			负	稍软	94%Pt, 6%Rh	0.215					
镍铬-镍硅	K (EU-2)	K (WRN)	正	不亲磁	9%~10%Cr, 0.4%Si, 其余Ni	0.68	4.10	-200~1000	-200~1300		±3.0(Ⅱ级) ±0.75% <i>t</i>
			负	稍亲磁	2.5%~3%Si, Cr≤0.6%, 其余Ni	0.25~0.33					
镍铬-考铜	E (EA-2)	WRK	正	色较暗	9%~10%Cr, 0.4%Si, 其余Ni	0.68	6.95	-50~600	-50~800	≤300 >300	±3.0 ±1% <i>t</i>
			负	银白色	56%Cu, 44%Ni	0.47					
铜-康铜	T (CK)	T (WRC)	正	红色	100%Cu	0.017	4.28	-200~200	-200~400	(-200~-50) (-50~300)	(±1.5% <i>t</i> ) (±0.75% <i>t</i> )
			负	银白色	60%Cu, 40%Ni	0.49					

① S、B、K、T 为我国已实施的新的分度号，它们与国际电工委员会 (IEC) 的标准一致，括号内为我国原来的分度号及代号。

② 长期或短期使用温度上限与热偶丝直径有关。

如果把 K 热电偶用于还原性介质中，则必须加保护套管，否则很快被腐蚀；在此种情况下若不加保护套，只能用于测量 500℃ 以下的温度。

(3) 镍铬-考铜热电偶 (E) 其分度号用 E 表示。镍铬为正极，考铜为负极。适用于还原性和中性介质，长期使用温度不可超过 600℃，短期测量可达 800℃。E 热电偶特点是热电特性的线性好，灵敏度高，价格便宜；缺点是考铜易受氧化而变质，测温范围低而且窄。

(4) 铂铑<sub>30</sub>-铂铑<sub>6</sub>热电偶 (B) 其分度号为 B，简称为双铂铑热电偶。是一种贵金属热电偶。其正极含 30% 的铑，负极含 6% 的铑，可以在 1600℃ 范围内长期使用，短期测量温度可达 1800℃，其主要缺点是热电势小，在 200℃ 以下测量精度较差。

### 2.1.3.2 热电偶堆

在差热分析仪或差示扫描量热仪中，为了提高差热信号的灵敏度，不是采用一对热电偶，而是采用多对乃至几百对热电偶反向串联作为差热信号的，称之为热电偶堆。例如法国 Calvet 热通量式差示扫描量热仪就是在试样支架和参比物支架附近的薄壁氧化铝管壁上分别镶嵌着数百对相互反向串联的热电偶堆。这样测得的差热信号值不仅与试样和参比物之间的温差成正比，还与热电偶的对数成正比，虽然热电偶对数愈多，差热信号值愈大，但在制作上增加很多难度。如法国 Setaram 公司生产的 DSC-111 热电偶的对数为 496 对，后来又推出微量 Calvet DSC，其热电偶的对数达上千对。

日本岛津公司生产的内热式功率补偿式 DSC，是用三对热电偶相互反相串联后分别放在试样支架底部和参比物支架底部的，其目的也是为了提高信噪比。

瑞士 Mettler 公司早先生产的 DSC-30 差示扫描量热仪的温差热电偶（金-镍）是在石英基片上分别采用真空镀金和真空镀镍的方法制成 10 对薄层热电偶，相互串联成两组，每组 5 对热电偶。试样坩埚和参比物坩埚就放在 5 对热电偶上面。这种薄层热电偶的热容量小，热反应比较迅速、及时。近来，Mettler 公司又制作了独特的热传感器 FRS5，它是用 56 对金-金钯热电偶，采用特殊的

工艺涂在陶瓷片上，以串联、均匀地分布于试样面和参比物面上，克服了可能存在的热不对称性，从而消除了影响基线重复性和稳定性的因素。这种热流传感器 FRS5 已用于 Mettler 公司生产的 DSC 822 中了。Mettler 公司又上市了超高灵敏度的 HSS7，它是由 120 对金-金钼热电偶，分 3 层排列的热电堆所组成，可对微克级试样测试。

## 2.1.4 热敏电阻

利用电阻随温度变化的特性制成的传感器称为热敏电阻传感器。热敏电阻传感器按其制造材料来分，可分为金属热敏电阻和半导体热敏电阻两大类；按其结构来分，有普通型热敏电阻、铠装热敏电阻和薄膜热敏电阻；按其用途来分，有工业用热敏电阻、精密热敏电阻和标准热敏电阻。在热分析仪器中常用的热敏电阻是铂热敏电阻，又称铂电阻。

(1) 铂电阻 用高纯铂丝制成的，在  $-200\sim 0^{\circ}\text{C}$  之间，其电阻数值和温度的关系为：

$$R_t = R_0 [1 + At + Bt^2 + Ct^3(t - 100)] \quad (2-12)$$

或 
$$W_t = 1 + At + Bt^2 + Ct^3(t - 100) \quad (2-13)$$

式中， $W_t = R_t/R_0$  为  $t$  时和  $0^{\circ}\text{C}$  时铂电阻的比值，称铂的纯度。

只有一定比值的铂才能作热敏电阻，根据国际温标规定，其比值不得小于 1.9325。

温度在  $0\sim 650^{\circ}\text{C}$  之间，其温度特性为：

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2) \quad (2-14)$$

或 
$$W_t = 1 + At + Bt^2 \quad (2-15)$$

根据我国标准的规定，对于工业铂电阻，上列各式的系数为：

$$A = 3.9687 \times 10^{-3} ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$B = -5.84 \times 10^{-7} ^{\circ}\text{C}^{-2}$$

$$C = -4.22 \times 10^{-12} ^{\circ}\text{C}^{-4}$$

国家统一规定的热敏电阻的技术特性详见表 2-4。凡是铂热敏电阻的  $R_0$  ( $0^{\circ}\text{C}$  时的电阻值) 及  $W_{100}$  ( $100^{\circ}\text{C}$  时和  $0^{\circ}\text{C}$  时的电阻比值) 符合表 2-4 中所规定的数值，则它们的电阻和温度的分度关系

可由式(2-12) 及式(2-14) 决定, 并制成统一的标准化的分度表。

表 2-4 热敏电阻的技术特性

名称 (代号)	温度范围/℃	分度号	R <sub>0</sub>		精度等级	W <sub>100</sub> (R <sub>100</sub> /R <sub>0</sub> )	最大允许 误差/℃
			名义值 /Ω	允许误差 /%			
铂热敏电阻 (WZP)	-200~ 650	BA <sub>1</sub> (Pt50)	46.00 (50.00)	±0.05	I	1.3910± 0.0007	Ⅰ级: -200~0℃, ±(0.15+4.5×10 <sup>-3</sup> t); 0~650℃, ±(0.15+ 3×10 <sup>-3</sup> t)
				±0.1	Ⅱ	1.391± 0.001	
		BA <sub>2</sub> (Pt100)	100.00	±0.05	I	1.3910± 0.0007	Ⅱ级: -200~0℃, ±(0.3+6.0×10 <sup>-3</sup> t); 0~650℃, ±(0.3+ 4.5×10 <sup>-3</sup> t)
				±0.1	Ⅱ	1.391± 0.001	
		BA <sub>3</sub> (Pt300)	300.0	±0.1	Ⅱ	1.391± 0.001	
		铜热敏电阻 (WZC)	-50~ 150	G	53.0	±0.1	Ⅱ
Cu50	50.0						
Cu100	100.0			±0.1	Ⅲ	1.425± 0.002	±(0.3+6.0×10 <sup>-3</sup> t)
镍热敏电阻 (WZN)	-60~ 180	Ni100	100.0	±0.0	—	1.617± 0.003	-60~0℃, ±(0.2+ 2×10 <sup>-2</sup> t); 0~180℃, ±(0.2+ 1×10 <sup>-2</sup> t)
		Ni300	300.0				
		Ni500	500.0				

由于铂的稳定性好, 又可得到非常纯的铂丝, 所以, 标准热电阻目前均采用铂电阻, 其  $R_0$  的复现性可达零点几毫开尔文 (mK) 的水平, 是测温仪表中精确度最高的一种。

目前, 我国常用的工业铂电阻, BA<sub>1</sub> 分度号, 取  $R = 46\Omega$ ; BA<sub>2</sub> 分度号, 取  $R = 100\Omega$ ; 标准或实验室用铂电阻的  $R$  为  $10\Omega$  或  $30\Omega$ 。

(2) 铜电阻 铜电阻的测温范围为:  $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ , 其电阻与温度的关系为:

$$R_t = R_0(1 + At + Bt^2 + Ct^3) \quad (2-16)$$

或 
$$W_t = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 \quad (2-17)$$

式中,  $R_0$ 、 $R_t$ 、 $W_t$  的意义同铂电阻的。

对于铜电阻, 我国也有标准化的统一规定, 见表 2-4。此时,

上两式中的系数  $A$ 、 $B$ 、 $C$  也是一定的，分别为：

$$A = 4.28899 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$B = -2.133 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$$

$$C = 1.233 \times 10^{-9} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$$

因此根据式(2-16)或式(2-17)，也可制成铜电阻的标准化分度表。由于铜电阻在  $0 \sim 100^\circ\text{C}$  间， $A \approx 4.33 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

## 2.2 常用电子器件和电路

### 2.2.1 场效应管

场效应管是另一种半导体器件。它的最大优点是输入电阻非常高（可达  $10^{15} \Omega$ ），因此能满足高内阻微弱信号源对放大器的要求，是较理想的前置放大级器件。另外，它还具有体积小、重量轻、耗电省、寿命长、制造工艺简单、容易集成及噪声低、温度漂移较小等优点。所以，场效应管在低噪声放大器、仪器仪表、便携式电子设备以及模拟和数字集成电路等方面得到广泛的应用。

场效应管与半导体三极管不同，场效应管是利用电场效应来控制电流的器件。按其结构，场效应管可分为结型和绝缘栅型两类，其中绝缘栅型应用更为广泛。本节将着重讨论绝缘栅型场效应管，对于结型场效应管仅做简略介绍。

绝缘栅型场效应管的结构是金属-氧化物-半导体，简称为 MOS 管。MOS 分别是 metal-oxide-semiconductor 的第一个字母。MOS 管可分为 N 沟道与 P 沟道两种，每一种又可分为增强型与耗尽型两种形式。本节将以 N 沟道为例，说明绝缘栅型场效应管的结构和工作原理。

#### 2.2.1.1 增强型绝缘栅场效应管的工作原理

N 沟道增强型 MOS 管的结构如图 2-14(a) 所示。在 P 型硅薄片（作衬底，引出基极 b）上制成两个掺杂浓度较高的 N 区（用  $N^+$  表示），用铝电极引出作为源极 s 和漏极 d，再在 P 型衬底表面生成二氧化硅薄层，再喷涂一层铝作为栅极 g，衬底也引出一个电极，通常与源极相连。栅极与源极、漏极以及衬底之间是绝缘的，

故是绝缘栅型器件。图 2-14 (b) 是增强型 N 沟道绝缘栅场效应管的图形符号，箭头方向为由 P（衬底）指向 N（沟道）。P 沟道 MOS 管图形符号中箭头方向为 P（沟道）指向 N（衬底）。

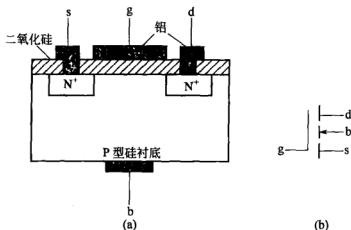


图 2-14 MOS 管的结构与符号

绝缘栅型场效应管中，栅源电压变化时，沟道中感生电荷的数量随之变化，从而改变了漏极电流的大小，也就是用栅源电压控制漏极电流。图 2-15(a) 中，在栅源短接（即  $V_{GS} = 0$ ）时，源区（ $N^+$ ）、衬底（P）与漏区（ $N^+$ ）形成两个反向串联的 PN 结，因源极 s 与衬底相连并接地，漏极 d 接正电位，故漏极与衬底之间的 PN 结是反偏的。因为漏源之间没有形成导电沟道，电流为零，即  $I_D = 0$ 。若在栅源之间加上正向电压后（栅极电位高于源极），则栅极和 P 型衬底之间的介质（二氧化硅）中便产生一个电场，其方向为从栅极指向 P 型衬底。这个电场排斥 P 型硅中的多数载流子（空穴），并吸引少数载流子（电子）。当栅源电压达到一定值时，就有可能把 P 型硅表面层中的空穴几乎全部驱走，使两个  $N^+$  区之间几乎没有载流子因而形成耗尽层，如图 2-15(b) 所示。若进一步增大栅源电压，两个  $N^+$  区之间除了 P 型衬底上的少数载流子（电子）以外，还由于强电场的作用，将源区中的电子诱导（感应）到栅极下面，两个  $N^+$  区之间因充满电子而形成了一个 N 型薄层，如图 2-15(c) 所示。通常把这个 N 型薄层称为反型层。反型层成为源极和漏极之间的 N 型导电沟道。这个沟道是由栅源电压



感应生成的，故称为感生沟道。另外，从图 2-15(c) 还可见，N 型导电沟道和 P 型衬底之间被耗尽层所绝缘。显然，栅源电压  $V_{GS}$  越大，吸引到沟道中的电子越多，感生沟道越厚，沟道电阻越小。

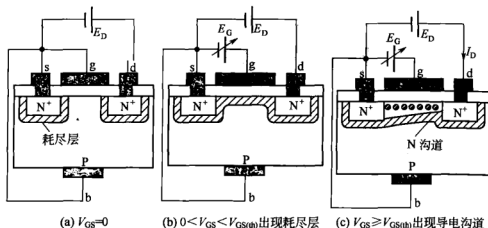


图 2-15 N 沟道增强型 MOS 管的工作原理

出现了感生沟道后，在正的漏源电压  $E_D$  作用下，将会有漏极电流  $I_D$  产生。通常，把漏源电压在一定的条件下刚开始导电的栅源电压称为开启电压  $V_{GS(th)}$ ，改变栅源电压  $V_{GS}$ ，就可改变感生沟道的厚度，也就可以有效地控制漏极电流  $I_D$  的数值。上述这种在  $V_{GS}=0$  时没有导电沟道，因而必须在  $V_{GS} \geq V_{GS(th)}$  时才形成感生沟道的场效应管称为增强型场效应管。还有一种场效应管在栅源电压为零时已经存在沟道，这种场效应管称为耗尽型 MOS 管。

通过上述导电过程的讨论可知，场效应管中只有一种载流子参与导电，故称为单极型器件。

### 2.2.1.2 绝缘栅场效应 MOS 管的特性曲线

图 2-16(a) 为 N 沟道增强型 MOS 管的输出特性曲线，图 2-16(b) 为其转移特性曲线。输出特性曲线可分为下列几个区域。

(1) 可变电阻区  $V_{DS}$  很小时，可不考虑  $V_{DS}$  对沟道的影响，于是  $V_{GS}$  一定时，沟道电阻也一定，故  $I_D$  与  $V_{DS}$  之间基本上是线性关系。 $V_{GS}$  越大，沟道电阻越小，故曲线越陡。在这个区域中，沟道电阻由  $V_{GS}$  决定，故称为可变电阻区。图 2-16(a) 中①区是可变电阻区。

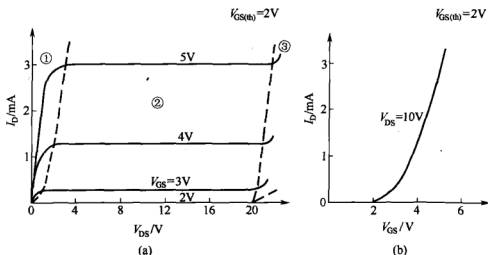


图 2-16 N 沟道增强型 MOS 管的输出 (a) 和转移 (b) 特性曲线

(2) 放大区 在  $V_{GS}$  保持一定的条件下, 当  $V_{DS}$  增大到  $V_{GS} - V_{GS(th)}$  时, 靠近漏区处栅极与沟道间的电位差  $V_{GS} - V_{DS}$  刚好为  $V_{GS(th)}$ , 即此处的沟道减薄到刚够开启的临界值。如再增大  $V_{DS}$ , 则  $V_{GS} - V_{DS} < V_{GS(th)}$ , 靠近漏区处的沟道将被夹断。随着  $V_{DS}$  的进一步增大, 沟道厚度为零处将更向源区推移, 夹断区将进一步扩大。沟道中出现夹断区后, 沟道中的电子还可以在漏极正电位的吸引下突破夹断区来到漏区而形成  $I_D$ 。显然, 夹断区的电阻较大, 故沟道电阻主要是夹断区的电阻。  $V_{DS}$  增大, 夹断区扩大, 因而沟道电阻也增大, 这样  $I_D$  几乎不变, 所以输出特性曲线比较平坦。

根据上面的讨论可知, 可变电阻区与放大区的分界线在刚出现沟道夹断处, 即:

$$V_{DS} = V_{GS} - V_{GS(th)} \quad (2-18)$$

时。显然  $V_{GS}$  越大, 分界处的  $V_{DS}$  值也越大。另外,  $V_{GS}$  越大, 沟道越厚, 进入放大区的  $I_D$  也越大。

图 2-16 (a) 中②区就是放大区。

(3) 击穿区 当  $V_{DS}$  增大到一定值以后, 漏源之间会发生击穿, 漏极电流  $I_D$  急剧增大。如不加以限制, 会造成 MOS 管损坏。图 2-16(a) 中③区为击穿区。

转移特性是  $V_{DS}$  一定时, 栅源电压  $V_{GS}$  与漏极电流  $I_D$  之间的关系。图 2-16(b) 为转移特性曲线。转移特性表达了  $V_{GS}$  对  $I_D$  的控

制作用。

当增强型 MOS 管工作于放大区时, 转移特性方程为:

$$I_D = K[V_{GS} - V_{GS(th)}]^2 \quad (2-19)$$

如式中  $I_D$  的单位是 mA, 电压的单位是 V, 则常数  $K$  的单位是  $\text{mA/V}^2$ 。

耗尽型和结型场效应管在此不再赘述。

### 2.2.1.3 使用 MOS 管的注意事项

① MOS 管栅源之间的电阻很高, 易于在外界电磁场影响下积累电荷, 且不易泄放, 因极间电容很小, 故会造成电压过高使绝缘栅击穿。因此, 保存时应使电极之间短接, 避免栅极悬空。焊接时, 电烙铁的外壳应有良好的接地, 或烧热电烙铁后切除电源再焊。测试场效应管时, 应先接好线路再去电极之间的短接, 测试结束后应先短接各电极。测试仪器应有良好的接地。

② 有些场效应管将衬底引出, 故有 4 个管脚, 这种管子漏极与源极可互换使用。但有些场效应管在内部已将衬底与源极接在一起, 只引出 3 个电极, 这种管子的漏极与源极不能互换。

## 2.2.2 可控硅

可控硅全称为硅可控整流器件, 常用符号 SCR 表示, 有时也称晶闸管, 是一种工作在可以控制的开关状态下的大功率电子器件, 它不但和整流二极管一样, 在正向导通时, 有很小的管压降, 而且导通时刻可以控制, 而在反向电压作用下截止。所以它的效率高, 电流容量大, 控制也较简单, 因而比较经济, 故在热分析仪器炉子的加热控制中常常用到它。

可控硅的内部结构如图 2-17(a) 所示, 它由  $P_1-N_1-P_2-N_2$  四层半导体硅构成, 共包含三个 PN 结  $J_1$ 、 $J_2$ 、 $J_3$ , 由  $P_1$  层引出的电极称为阳极 A, 由  $N_2$  层引出的电极称为阴极 K, 由  $P_2$  层引出的电极称为控制极 G, 图 2-17(b) 是它在电路中的符号, 图 2-18(a) 和图 2-18(b) 为两种可控硅的外形。

可控硅的输出特性如图 2-19 所示, 它可以分为正向特性和反向特性两部分, 它的正向特性类似于晶体管的二次击穿特性, 其反向特性与二极管的反向特性相类似。

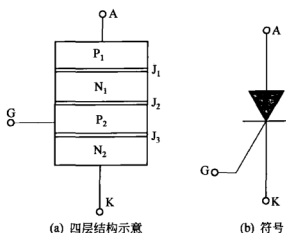


图 2-17 可控硅的结构和符号

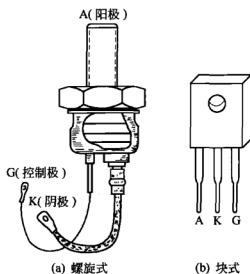


图 2-18 可控硅外形

当可控硅 A、K 间加上正向电压时，如图 2-19 所示。对应于不同的控制  $I_G$ ，阳极电流  $I_A$  将有所不同。

为了解释可控硅的伏安特性，常常把可控管内部的四层半导体结构看作两个套接起来的晶体管，如图 2-20 所示的电路中，把  $N_1$ - $P_2$ - $N_2$  看成是晶体管  $T_1$ ，把  $P_1$ - $N_1$ - $P_2$  看成是另一只晶体管  $T_2$ ，它们相互间构成正反馈连接方式。因此，当不管什么原因引起套接晶体管  $T_1$  和  $T_2$  环路内某一电流增大时，只要环路电流增益足够大，就可以促成该电流进一步增大，直至  $T_1$  和  $T_2$  饱和导

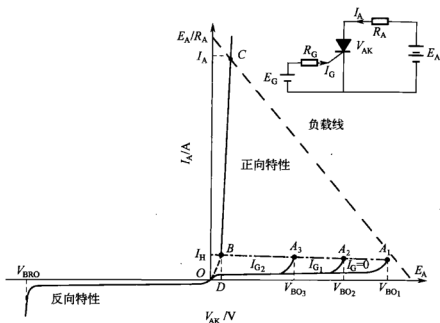


图 2-19 可控硅的伏安特性

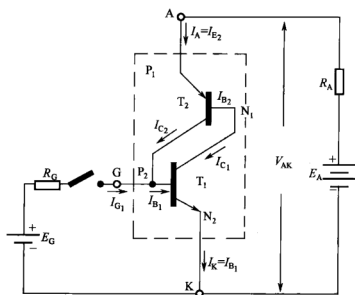


图 2-20 可控硅的内部等效电路

通为止。例如  $I_{B1}$  增加使  $I_{C1}$  增加，使  $I_{B2}$  增加，使  $I_{C2}$  增加，使  $I_{B1}$  更加增加，直到  $T_1$  和  $T_2$  饱和导通时为止。

一旦发生饱和导通，只有减小电源电压  $E_A$ ，迫使饱和电流  $I_A$

小于维持电流  $I_H$ ，才能使  $T_1$  和  $T_2$  恢复阻断状态。

对于可控硅的控制极回路，通常要求提供几十至几百毫安的触发电流，以保证可靠触发，并且应防止控制极反向击穿。击穿电压一般为 10V 左右。

在热分析仪器的加热电路中，常常应用两个反向并联的可控硅  $SCR_1$ 、 $SCR_2$  串接在交流电源与负载之间，如图 2-21(a) 所示，控制电压  $V_{GK_1}$  触发可控硅  $SCR_1$  以接通正半周电流，控制电压  $V_{GK_2}$  触发可控硅  $SCR_2$  以接通反向电流，通过改变它们的控制角 [即图 2-21(b) 中的脉冲电压位置] 就可方便地实现负载电流有效值的改变。

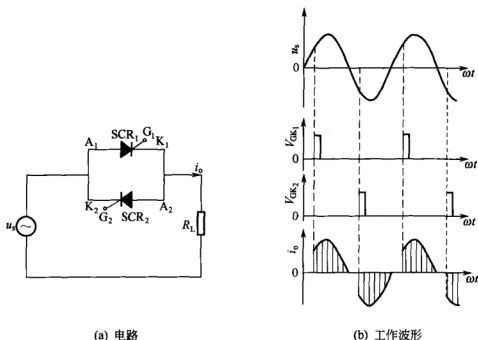


图 2-21 可控硅作为交流控制器

虽然用了两只反向并联的可控硅可以实现交流电流的控制，但还嫌体积大，控制也不方便，制造厂商制造出一种只要一个触发电压就能接通正反方向电流的可控硅，称为双向可控硅，其符号和电路如图 2-22 所示。

### 2.2.3 集成运算电路

对信号进行比例、加减运算和微分、积分、对数、反对数、乘

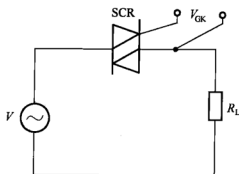


图 2-22 双向可控硅符号和电路

法、除法运算是集成运算放大器最基本的应用，被广泛地用于模拟计算机和自动控制系统中。反相输入运算放大器和同相输入运算放大器均称为比例运算放大器，其输出信号与输入信号成一固定比例，比例系数仅由外电路的元件参数决定。

(1) 加法运算电路 利用运算放大器实现加法运算时，可采用反相输入方式或同相输入方式。

① 反相输入加法运算电路 在反比例运算放大器的基础上，增加几个输入支路便可组成反相加法运算电路，也称反相加法器，如图 2-23 所示。图 2-23 中，从运放两个输入端所接电阻必须满足平衡的要求出发，应使：

$$R = R_1 \parallel R_2 \parallel R_3 \parallel R_F$$

在理想情况下可得：

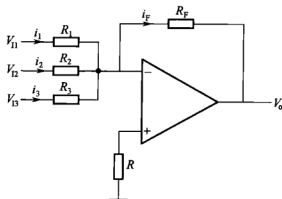


图 2-23 反相加法电路

$$i_F = i_1 + i_2 + i_3$$

$$\frac{V_{I1}}{R_1} + \frac{V_{I2}}{R_2} + \frac{V_{I3}}{R_3} = -\frac{V_o}{R_F}$$

故：

$$V_o = -\left(\frac{R_F}{R_1}V_{I1} + \frac{R_F}{R_2}V_{I2} + \frac{R_F}{R_3}V_{I3}\right) \quad (2-20)$$

式(2-20)表示输出电压等于各输入电压按照不同比例相加之和。这一电路可以用来模拟这样的代数方程：

$$y = -(a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3)$$

在图 2-23 中，若  $R_1 = R_2 = R_3 = R_F$ ，则式(2-20)变为：

$$V_o = -(V_{I1} + V_{I2} + V_{I3}) \quad (2-21)$$

式(2-21)表示输出电压等于各输入电压之和，实现了加法运算。若在图 2-23 的输出端再接一级变号器，则可消去负号，实现完全符合常规的算术加法。

反相加法电路中，电阻元件选配较方便。另外，此种加法运算电路由于反相输入端是虚地，故各输入信号源之间的相互影响极小。该电路在测量和自动控制系统中，用来对各种信号按不同比例进行综合。

② 同相输入加法运算电路 在同相比例运算电路基础上，增加几个输入支路便可组成同相加法运算电路，也称同相加法器，如图 2-24 所示。按电阻平衡的要求，应满足：

$$R \parallel R_F = R_1 \parallel R_2 \parallel R_3$$

利用叠加原理，可得同相端的输入电压  $V_P$  与  $V_{I1}$ 、 $V_{I2}$ 、 $V_{I3}$  之间的关系为：

$$V_P = \frac{R_2 \parallel R_3}{R_1 + R_2 \parallel R_3}V_{I1} + \frac{R_1 \parallel R_3}{R_2 + R_1 \parallel R_3}V_{I2} + \frac{R_1 \parallel R_2}{R_3 + R_1 \parallel R_2}V_{I3}$$

$$= (R_1 \parallel R_2 \parallel R_3) \left( \frac{V_{I1}}{R_1} + \frac{V_{I2}}{R_2} + \frac{V_{I3}}{R_3} \right)$$

$$= \frac{RR_F}{R + R_F} \left( \frac{V_{I1}}{R_1} + \frac{V_{I2}}{R_2} + \frac{V_{I3}}{R_3} \right)$$

因为：

$$V_o = \frac{R + R_F}{R}V_P$$



所以：

$$V_o = \frac{R_F}{R_1} V_{11} + \frac{R_F}{R_2} V_{12} + \frac{R_F}{R_3} V_{13} \quad (2-22)$$

由式(2-22)可见，图 2-24 的电路也可实现加法运算。同相加法运算电路在外接电阻选配上，既要考虑运算时对各种比例系数的要求，还要满足外接电阻平衡的要求，故比较麻烦。

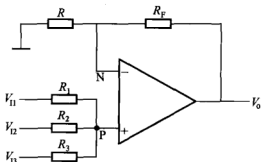


图 2-24 同相加法电路

(2) 减法运算电路 图 2-25 是用来实现两个电压  $V_{11}$  和  $V_{12}$  相减的电路。运放的同相端和反相端都接有输入信号，按外接电阻平衡的要求，应满足：

$$R_F \parallel R_1 = R_2 \parallel R$$

即：

$$\frac{R_1 R_F}{R_1 + R_F} = \frac{R R_2}{R + R_2}$$

在理想条件下，根据虚假短路与虚假断路的概念可列出：

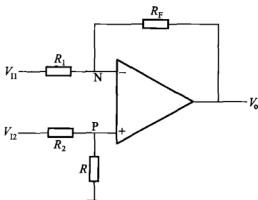


图 2-25 减法运算电路

$$\begin{aligned}\frac{V_{11}-V_N}{R_1} &= \frac{V_N-V_o}{R_F} \\ \frac{V_{12}-V_P}{R_2} &= \frac{V_P}{R} \\ V_N &= V_P\end{aligned}$$

并可解得：

$$V_o = \left( \frac{R_1 + R_F}{R_1} \right) \left( \frac{R}{R_2 + R} \right) V_{12} - \frac{R_F}{R_1} V_{11}$$

因  $\frac{R_1 R_F}{R_1 + R_F} = \frac{R_2 R}{R_2 + R}$ ，故：

$$V_o = \frac{R_F}{R_2} V_{12} - \frac{R_F}{R_1} V_{11}$$

若取  $R_1 = R_2$ （根据  $R_F \parallel R_1 = R_2 \parallel R$ ，必有  $R = R_F$ ），则：

$$V_o = \frac{R_F}{R_1} (V_{12} - V_{11}) \quad (2-23)$$

式(2-23)表示输出电压与两个输入电压之差成比例。图 2-25 所示的减法运算电路实际上是一个差动放大电路，故称差动运算放大器。当  $R_F = R_1$  时， $V_o = V_{12} - V_{11}$ ，实现了两个信号直接相减的运算。

差动运算放大器除了可进行减法运算外，还经常用作测量放大器。这种电路的缺点是对元件的对称性要求比较高，即必须满足  $R_1 = R_2$ 、 $R_F = R$  的条件，否则即使在  $V_{11} = V_{12}$  的情况下，输出电压  $V_o \neq 0$ 。另外， $V_{12}$  使集成运算放大器的两个输入端上存在共模电压  $V_N = V_P = \frac{R}{R + R_2} V_{12}$ ，因此应当用共模抑制比高的集成运算放大器，才能保证运算精度。

(3) 积分运算电路 积分运算电路是模拟计算机的一种基本运算单元，同时也是自动控制和测量系统中的一种重要单元，应用比较广泛。

图 2-26(a) 是利用集成运放组成的积分运算电路，也称积分器。

理想情况下， $V_N = 0$ ， $i_C = i_i = \frac{V_i}{R}$ ，这个电流对电容  $C$  进行充

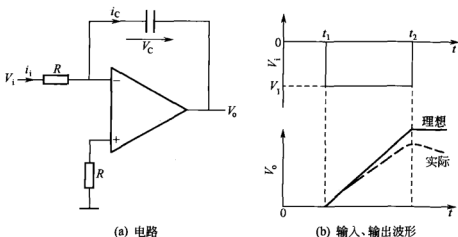


图 2-26 积分运算电路

电，于是：

$$V_C = \frac{1}{C} \int i_C dt + V_C(0)$$

输出电压：

$$V_o = -V_C = -\frac{1}{RC} \int V_i dt - V_C(0) \quad (2-24)$$

即输出电压与输入电压成积分关系。式中  $V_C(0)$  为电容  $C$  上的初始电压，即加上输入电压以前电容器上的电压。

当输入信号  $V_i$  为一负向矩形波电压且电容上初始电压为零时，在  $t_1 \sim t_2$  之间输入电压为恒值  $V_I$ ，电容将以恒流方式进行充电，输出电压  $V_o$  与时间  $t$  成线性关系。

$$V_o = -\frac{V_I}{RC} t = -\frac{V_I}{\tau} t \quad (2-25)$$

式中， $\tau = RC$ ，称积分时间常数。 $\tau$  越大， $V_o$  的增长越慢。在  $t_2$  时刻， $V_i$  变为零， $i_1 = 0$ ，电容没有充电电流， $V_o$  将永远保持该瞬时值。根据以上分析可画出  $V_o$  的波形如图 2-26(b) 的实线所示。

实际的积分器因集成运放不是理想特性和电容有漏电等原因而将产生积分误差。例如，当  $V_i = 0$  时，由于偏置电流、失调电压和失调电流以及它们的温漂的存在，电容  $C$  将因不断充电而使  $V_o$  缓慢上升。另外，由于电容器有漏电，当  $V_i$  为常数时，积分器实际

上也不是恒流充电, 所以  $V_o$  的增长稍慢于理想情况; 在  $t_2$  时刻,  $V_i$  变为零, 电容器上电压也因漏电而逐渐降低。故实际情况下, 输出电压的波形将如图 2-26(b) 虚线所示。要减小积分误差, 可选偏置电流、失调温漂比较小的集成运放以及漏电小的电容, 如云母电容、聚苯乙烯电容等。

(4) 微分运算电路 微分运算是积分运算的逆运算。如果将图 2-26(a) 中的  $R$  和  $C$  互换位置, 便可构成微分运算电路, 也称微分器, 如图 2-27(a) 所示。

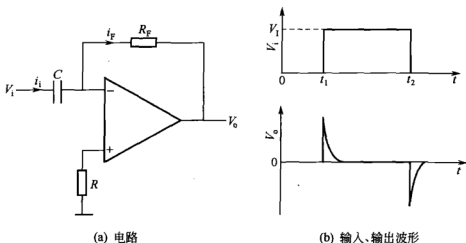


图 2-27 微分运算电路

理想情况下,  $i_i = i_F$ ,  $V_N = 0$ , 由于  $i_i = C \frac{dV_i}{dt}$ , 所以:

$$V_o = -i_F R_F = -R_F C \frac{dV_i}{dt} \quad (2-26)$$

即输出电压与输入电压成微分关系。

当输入电压为一矩形波时, 仅在  $V_i$  发生突变时, 运放才有尖峰电压输出, 而当输入电压不变时, 运放将无输出。故输出尖峰电压幅度不仅与  $R_F C$  的大小有关, 而且还决定于  $V_i$  的变化率。因为信号源总是存在内阻, 电容充电电流不可能为无穷大, 故尖峰电压的幅度为一有限值。

由于输出电压与输入电压的变化率成正比, 因此微分电路对输入信号中的高频噪声十分敏感, 故此电路的抗干扰性能差。如输入

$V_i = \sqrt{2}V_1 \sin \omega t$ , 输出则为  $V_o = -\sqrt{2}V_1 RC \omega \cos \omega t$ , 可见输出电压幅值正比于输入信号的频率。故输入中如有高频噪声, 输出噪声的幅值将很大, 严重时高频噪声可能完全淹没微分信号。所以, 在实用的微分电路中, 通常在输入回路中串联一个小电阻  $R_1$ , 以限制输入电流; 在反馈电阻两端并联稳压管, 以限制输出幅度; 并且再并联一个小电容  $C_2$ , 以加强高频噪声的负反馈, 压低高频噪声, 其电路如图 2-28 所示。在工作频率范围内,  $R_1$  远小于  $C$  的容抗, 可予忽略, 而在高频区,  $C$  的容抗减小,  $R_1$  的存在就限制了闭环放大倍数进一步增大。但  $R_1$  过大会引起微分运算误差增大。

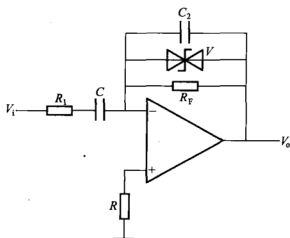


图 2-28 实用微分电路

## 2.2.4 PID 参数的调整方法

热分析炉子(或其他设备)能正常工作后, 要得到最佳的控制过程和最高精度, 必须正确选择 PID 参数。为了了解 PID 参数的作用, 下面介绍一些控制技术上的基本知识。

### 2.2.4.1 炉温系统的稳定性

当炉温受到外界扰动时(例如电网电压波动、推送石英舟、炉膛气流的波动等), 控制仪表能自动地维持炉温不变, 则说系统是“稳定”的, 或者, 当温度设定值改变时, 控制仪表能自动维持炉温达到设定值, 则说系统同样是“稳定”的(如图 2-29 中曲线①或②)。

反之, 若在外界扰动下, 炉温越来越偏离设定值, 或者在设定

值两侧做等幅的周期振荡（图 2-29 中曲线③），这些叫做系统的“不稳定”。

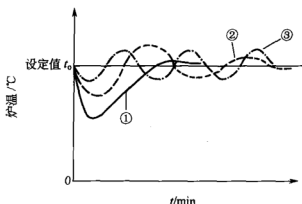


图 2-29 炉温受扰动后的变化曲线

显然，要达到温度的自动控制，系统必须是稳定的。

#### 2.2.4.2 控制过程的品质

当炉温受外界扰动时，或改变温度设定值时，实际炉温与设定值间就有“偏差”。由于仪表的控制作用，偏差逐渐趋近于零，炉温恢复到设定值。希望炉温恢复到设定值的时间越短越好（称过渡过程时间），希望炉温冲过设定值的幅度（称为超调量）越小越好，希望在过渡过程中，在设定值两侧的振荡次数愈少愈好。这三个指标就是人们对控制过程“品质”提出的要求。应当根据生产工艺的不同要求来确定这三个指标，来调整 PID 参数满足要求。

例如，一般情况，对过渡过程时间最为注意。因为外界扰动是经常侵入的，如果过渡过程时间很长，那么前一个扰动作用尚未平复，又紧跟下一个扰动作用，结果，炉温就总是处于不断的波动状态，不能稳定在给定值上，甚至因为前后扰动的作用累积起来，炉温偏离设定值更远。因此，尽管系统对单个扰动是“稳定”的，但如果控制系统的“品质”不高，在实际使用中，炉温也还是会来回摆动不止的，好像不稳定一样。

有些生产厂对“超调量”很注意，因为超调量大，炉温就可能高出设定值很多，会将产品熔融破坏。

一般讲，超调量大，振荡次数就多，过渡过程的时间也越长。

### 2.2.4.3 PID 参数

一般设有专门的 PID 调节器，在调节器输出电压与输入电压间有  $P$ 、 $I$ 、 $D$  的关系，能产生  $P$ （比例）、 $I$ （积分）、 $D$ （微分）同时起作用的调节规律。

由图 2-30 知调节器的输入电压就是偏差电压，它与温度偏差（炉温与设定值之差）成比例；调节器输出电压经可控硅触发器去推动可控硅执行器，它与炉丝的加热电流成正比。

若在调节器输入端加上  $1\text{mV}$  信号，其输出电压将如图 2-30 所示变化。

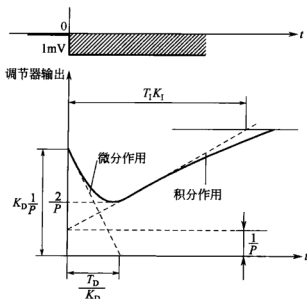


图 2-30 单个调节器部件的 PID 作用

$P$ —比例带； $K_D$ —微分增益； $T_D$ —微分时间；

$T_I$ —积分时间； $K_I$ —积分增益

(1)  $P$ （比例作用） 即为炉丝加热电流和炉温与设定值之差（以下简称偏差）成比例， $P$  的大小，在数量上是调节器闭环放大倍数的倒数：

$$P = \frac{\text{偏差电压}}{\text{调节器输出电压}} \quad (2-27)$$

比例带越小（ $P$  越小），输出一开始突跳大，而且输出电压上上升快。

(2)  $I$  (积分作用) 即为炉丝加热电流与偏差的累积 (积分) 成比例, 因此, 只要有偏差存在, 尽管偏差极微小, 但经过长时间的累积, 就会有足够的输出去控制炉丝加热电流, 去消除偏差。积分作用可以大大减小静态误差。在数量上, 积分时间如图 2-30 所示, 即为输出从  $\frac{1}{P}$  上升到  $\frac{2}{P}$  所需要的时间。

积分时间越短, 积分作用越强, 炉丝加热电流上升 (或下降) 变化就越快。

(3)  $D$  (微分作用) 即为炉丝加热电流与偏差的变化迅速成正比。在实际使用时, PID 作用如何模拟人工的熟练操作, 从而达到最高精度。

若突然提高设定值, 即相当于炉温突然降低了, 人工操作就是将炉丝电流加大些。当炉温接近定值时, 估计还不能稳定下来, 再将电流 (炉丝电流) 略微减小些, 如减少太多或太小, 那么炉温就稳定不下来, 偏高或偏低, 人工就需重新调整, 直至稳定为止。

比例和积分作用就是自动实现这样的操作。

图 2-31 中, 一开始偏差较大, 主要是比例起作用, 电流大, 炉温上升, 逐渐接近设定值, 偏差趋近于零, 比例作用的电流逐渐下降, 而趋近于零。这时, 积分作用电流逐渐起作用, 因此, 只要偏差还存在, 随着时间延续, 积分作用电流就自动达到某一个值, 直至偏差等于零, 温度稳定。

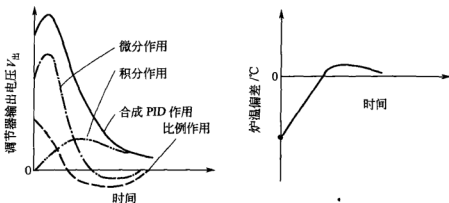


图 2-31 系统闭合工作时过渡过程曲线

由图 2-31 可见, 只有比例作用 ( $P$ ), 加热电流较小, 炉温恢



复必然很慢。有微分作用，炉丝加热电流就大得多，炉温恢复就快。积分作用使加热电流自动维持在一个新的水平上，保证炉温恢复后，没有静差。

比例太小：一开始加热电流太大，加温过头，超调量大，甚至会出现不稳定。

比例太大：一开始电流太小，积分作用电流上升也慢，加热功率不足，升温很慢，过渡过程时间（ $T$ ）长。

积分时间太短：电流上升速度很快，而炉温变化较慢，温度偏差还没有消除之前电流已经很大了，加温过头，超调量大，甚至出现不稳定。

积分时间太长：电流上升很慢，在很长时间内，主要靠比例作用，加温不足，过渡过程时间（ $T$ ）长。

微分的作用：在突然提高设定值时，有经验的操作者将一开始短时间内的电流加得很大（指炉丝电流），然后很快下降，尔后再按上述常规方法调整。

### 2.2.5 热电偶线性化

程序温度控制器是各种热分析仪器中的一个重要组成部分，热敏元件又是程序温度控制器中必不可少的一个部件。常用的热敏元件是热电偶。

由于热电偶的温度与其相应的热电势都在不同程度上呈现着非线性关系。若不采用线性化电路，则将会影响程序温度控制的精度。提高精度的重要方法之一就是对热电偶采取线性化措施。本文以铂-铂铑热电偶（S型）为例，着重说明精密二极管分段折线法线性化的设计思想和实验结果。

#### 2.2.5.1 转折点的确定

首先将查得的S型热电偶的温度 $t$ 与其相应的热电势 $E_t$ 作成曲线，如图2-32中曲线1所示。然后根据温控精度，折算成在各温度下相应的热电势所允许的误差 $\Delta$ ，作出 $(E_t + \Delta)-t$ 和 $(E_t - \Delta)-t$ 曲线，分别如图2-32中的曲线2和3所示。再作出在曲线2和3之间来回穿越曲线1的最长折线，如从O点开始对曲线2作切线，切点为 $A'$ ，并与曲线3交于A点，再从A点对曲线2作

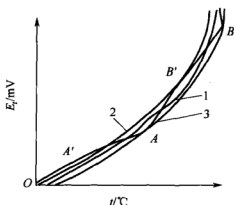


图 2-32 S 型温度与其热电势曲线

1— $E_t-t$ ; 2— $(E_t+\Delta)-t$ ; 3— $(E_t-\Delta)-t$

切线，切点为  $B'$ ，并与曲线 3 交于  $B$  点。以此类推，可以得到分段折线  $AB$ 、 $BC$ 、 $CD$ …用这些折线来代替曲线 1 时，其误差值必小于等于  $\Delta$  (图 2-33)。

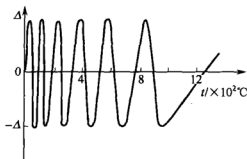


图 2-33 分段折线法的温度与误差曲线

### 2.2.5.2 实验结果

根据实测调整法所测得的 S 型热电偶线性化的数据如表 2-5 所示。

① 热电偶线性化的精密二极管折线法与非线性反馈电路折线法相比更为稳定、可靠，因为它不受二极管内阻随温度和电压变化而变化的影响；也不像光滑近似原理的函数发生器法那样需要多个平方器和运算放大器构成的数学模型的复杂性；也无需价贵的微机及模/数、数/模接口设备。所以，在要求一定精度范围内，精密二极管折线法是一种实用、价廉的方法。

表 2-5 S 型热电偶线性化后的实验数据和误差

温度/℃	相应的热电势 /mV	线性化后的理想值 /mV	线性化后的实验值 /mV	误差/℃
0	0.000	0	0	0.00
50	0.299	60	60	0.00
120	0.792	144	145	0.83
240	1.780	288	290	1.67
440	3.634	528	530	1.67
660	5.839	792	794	1.67
960	9.098	1152	1154	1.67
1500	15.504	1800	1800	0.00

注：在转折点的误差最大，其他各点所测得的误差均小于转折点，为节省篇幅，故未列入表 2-5 中。

② 前置运算放大器需采用低漂移和低噪声的，以减小电路所引起的温度附加误差。而其他运算放大器则可以用次一等级的。

如果应用单片机或 PC 机可以在 A/D 转换后用查表法实现热电偶的线性化。

## 参 考 文 献

- [1] 袁禄明主编. 电磁测量. 下册. 北京: 机械工业出版社, 1980.
- [2] 雷玉堂等编著. 光电检测技术. 第 2 版. 北京: 中国计量出版社, 2009.
- [3] 林德杰等编. 电气测试技术. 第 3 版. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [4] 瞿祖庚主编. 模拟电子技术. 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [5] 程永萱等编. 模拟集成电子学. 上海: 交通大学出版社, 1987.
- [6] 徐国华等. 华东化工学院学报, 1985, 11 (3): 413.

## 第3章

# 常用热分析仪与量热仪的原理和基本结构

### 3.1 热重分析仪

热重法 (TG) 是在程序温度控制下测量试样的质量随温度变化的一种技术。为此, 需要有一台热天平连续、自动地记录试样质量随温度变化的曲线。它可以用来测量金属络合物的降解、煤的组分以及物质的脱水、分解等。

#### 3.1.1 热重分析仪的主要组成部分

热重分析仪主要由两部分组成, 图 3-1 为一般热天平框图, 左边部分是温度控制系统, 右边是天平的称重变换、放大、模/数转

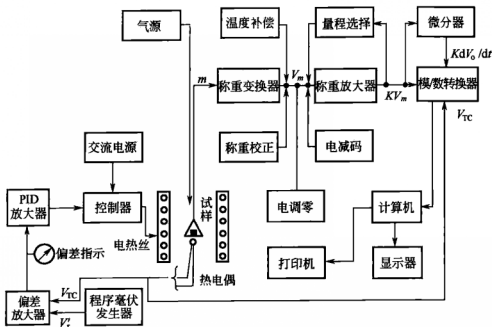


图 3-1 热天平框图

换、数据实时采集系统。通过计算机进行数据处理、显示并打印曲线和处理结果。

试样质量  $m$  经称重变换器变成与质量成正比的直流电压  $V_0$ ，经称重放大器放大  $K$  倍后，送到 A/D（模/数转换器），再送到计算机，计算机不仅采集了质量转变为电压的信号，同时也采集了质量对时间的一次导数（也称微分）信号以及温度信号。对这三个信号进行数据处理，它们的曲线及其处理结果由显示器显示和打印机打印出来。

对天平性能方面的要求：天平应有足够的灵敏度，尽量减小气流、浮力、热辐射、加热丝电流产生的磁场影响和腐蚀性气体的影响，结构牢固，能在真空、惰性气氛或其他反应气氛中使用，温度和热重的测量误差要小。

为了减少室温对所称重质量的温漂，装置了温度补偿器，这是由于在称重时室温的升高，引起永久磁钢磁场强度的减小，为了使产生与试样质量相平衡的力矩保持不变，需要增大在磁场中线圈的电流，才能测得准确的质量。为此，在磁场附近装置了热敏元件以补偿由室温引起的质量变动，同时也补偿了天平横梁材料的热胀冷缩所引起的质量漂移，但这不可能得到完全补偿，所以生产厂商采用的磁钢是最好的八类磁钢，天平横梁采用膨胀系数小的石英或铝合金材料。除了上述两个因素引起试样质量的室温漂移外，还有电子器件引起的温度漂移。解决办法之一是开机 30min 以后再测试。

质量校正的方法有两种，一种是调节电位器数值，改变称重变换器的电压大小，或改变称重放大器的放大倍数，以使标准砝码的质量与计算机采集的质量一致；另一种是利用计算机对采集质量乘以一系数，使与标准砝码的质量一致。

电减码是由电阻网络和多位（一般为 5 位）十进制数字拨动开关组成的电磁码，拨动开关上的数字相当于试样盘上所减去的砝码值。

气源是指在炉内提供真空还是充以各种气体（如氮气、氧气等）状态的设备，使试样在该气氛下工作。

### 3.1.2 按试样与天平刀线之间的相对位置分类

#### 3.1.2.1 下皿式热天平

下皿式热天平如图 3-2 所示, 由于这种热天平的坩埚是用铂丝或石英丝直接悬挂在天平横梁的一端上, 因此, 悬挂系统结构简单, 质量轻, 天平灵敏度高。缺点是加热炉在天平的下方, 其热量会使气体上升, 在试样坩埚附近产生较大的对流, 会使横梁一臂受热, 加大热重基线的漂移。此外, 热分解产物也容易附着在试样坩埚和吊丝上, 增大热重测量的误差。

如果惰性气体由上而下以一定流量流动的话, 可以避免上述的缺点。更有甚者, 在对称方面也加一个加热炉, 大小尺寸与试样加热炉相同, 并以相同的升温速度升温, 以此抵消试样加热炉的气体对流等的影响。

#### 3.1.2.2 上皿式热天平

上皿式热天平如图 3-3 所示, 炉子在天平的上方, 如电炉热量、气体对流和热分解产物等因素对热重测量精度影响小。缺点是天平结构复杂, 为使试样支架不倾倒, 需用较大的重量平衡铊进行平衡, 使合成重心位于刀线之下, 增加了悬挂系统的重量, 妨碍了

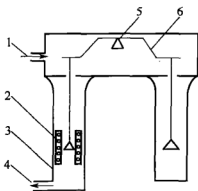


图 3-2 下皿式热天平

- 1—气体入口; 2—加热炉;  
3—保护管; 4—气体出口;  
5—支点; 6—横梁

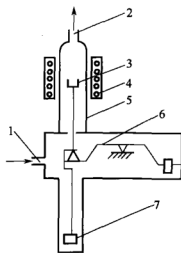


图 3-3 上皿式热天平

- 1—气体入口; 2—气体出口; 3—试样支架; 4—加热炉; 5—保护管;  
6—横梁; 7—平衡铊

热重灵敏度的提高。

### 3.1.2.3 平卧式热天平

平卧式热天平如图 3-4 所示, 这种结构形式无需悬挂, 试样支架直接挂在天平横梁的一端, 水平伸入炉膛内, 结构更为简单。这种结构的优点是通入气体流量的波动对热重测量影响很小。缺点是横梁一臂受热, 热重基线漂移严重。为了减小加热过程中由于横梁的膨胀而产生的增重现象, 美国 TA 仪器公司 (原 Du-Pont 公司) 的平卧式热天平采用差动双臂的结构。

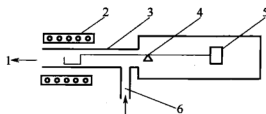


图 3-4 平卧式热天平

- 1—气体出口; 2—加热炉; 3—保护管;  
4—支点; 5—平衡砣; 6—气体入口

### 3.1.3 横梁的支撑形式

常见的热天平中天平横梁的支撑形式有刀口、吊带和张丝式。

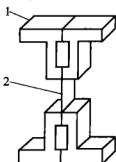


图 3-5 吊带式支撑  
1—吊带架; 2—吊带

刀口和刀承结构的缺点是刀子和刀承之间的摩擦力大, 刀刃容易磨损, 抗震性差, 不适于高精度热天平。

吊带式支撑的结构如图 3-5 所示。

吊带式支撑热天平的优点是结构简单、性能稳定, 适用于悬挂横梁比较重的天平。缺点是弹性后效大, 长久不用后的初次使用, 必须预吊 0.5~1h, 使后效消失, 否则会引起较大的测重误差。

试样支架的作用是支撑试样座、坩埚、试样等。由于它的一部分要伸入炉膛, 因此除了用耐高温材料制作外, 支撑杆或丝的尺寸要适当长, 以最大可能减小热传导、热辐射、气流等因素对热重的影响。常用的热天平支架种类如图 3-6 所示。

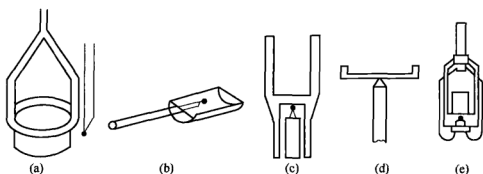


图 3-6 热天平支架种类

(a), (e) 适用于下皿式; (b) 适用于平卧式; (c), (d) 适用于上皿式

张丝式支撑的结构如图 3-7 所示。图 3-7 中的  $RB_1$  和  $RB_2$  即为张丝。张丝的材料与吊带材料相同。张丝式支撑的热天平灵敏度高, 稳定性好, 弹性后效小, 抗震能力强。缺点是支撑能力小, 可动系统惯量不能太大。

### 3.1.4 回零式天平

按天平的工作状态可分为偏移式(或称开环式)和回零式(或称闭环式)两种。偏移式天平是指试样质量的大小直接与天平的偏移量成正比。偏移量的大小通常由位移传感器转变成电压信号, 经放大后通过计算机采集、显示或打印下来。早期的热天平大多采用偏移式天平结构。近代电子微量天平大多采用回零式的, 它的精度要比偏移式的高。回零式天平是当试样质量变化而发生偏移时, 用自动方式加到天平上一个与试样质量变化相等并相反的回弹力(或力矩), 使天平回到原始的平衡位置, 即所谓的回零式。常用的自动回零式微量扭力电子天平如图 3-7 所示。美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris 1 TGA、美国 TA 公司的 Q500、日本岛津制作所的 TG-60 以及上海精密科学仪器公司天平仪器厂的 WRT-2P 型等的热天平都是采用回零式原理。当然各厂家回零式电子天平在结构上是不尽相同的。

下面说明自动回零式微量扭力式电子天平的原理, 当加一质量  $m$  在秤盘左边时, 天平横梁支架连同扁形张丝、线圈和铝制遮光小旗一起逆时针转动, 在铝制遮光小旗转动时, 光敏三极管所受到光源



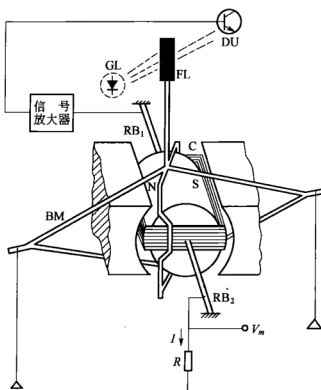


图 3-7 扭力式微量电子天平的结构

GL—发光二极管；DU—光敏三极管；RB<sub>1</sub>—后张丝；BM—横梁支架；

FL—铝制遮光小旗；C—线圈；RB<sub>2</sub>—前张丝

的照射强度大，光敏三极管内阻减小，放大器就有输出电压，其输出电流流进后张丝到线圈，再流出前张丝经电阻到地，线圈中的电流在永久磁场下将受力而产生一个顺时针的力矩，来克服质量  $m$  所产生的力矩，而达到平衡。

### 3.1.4.1 扭力式电子微量天平的力矩

被测质量  $m$  所产生的力矩：

$$M_1 = mgL_1 \quad (3-1)$$

式中， $L_1$  为被测质量与支点间的下垂平行距离； $g$  为自由落体的加速度。

线圈电流  $I$  在磁场中所产生的力矩：

$$M_2 = WFD = WBIL_2D \quad (3-2)$$

式中,  $W$  为线圈匝数;  $F$  为线圈一根导线在磁场中所受的力;  $D$  为线圈直径;  $B$  为线圈所处的磁通密度;  $L_2$  为线圈在磁场下的有效长度。

天平平衡时,  $M_1 = M_2$ , 得到:

$$I = \frac{mgL_1}{WBL_2D} \quad (3-3)$$

对应于被测质量  $m$  的输出电压:

$$V_m = IR = \frac{mgL_1}{WBL_2D} R = Cm \quad (3-4)$$

式中,  $C$  为天平常数, 即  $\frac{gL_1R}{WBL_2D}$ 。

可见被测质量  $m$  正比于输出电压  $V_m$ , 只要准确地测量  $V_m$  即可知道被测质量  $m$ 。为了改变称量量程, 可将  $V_m$  经量程放大器放大后, 送自动平衡电子电位差计或直流数字电压表。

### 3.1.4.2 扭力式电子微量天平的静态稳定性

由式(3-4)可知, 只要天平常数  $C$  保持不变以及量程放大器的放大倍数不变, 那么, 测定量程放大器的电压值就能准确地代表被测质量  $m$ 。然而, 严格地说, 天平常数和放大倍数都不是始终不变的常数, 它们与下列因素有关。

(1) 磁通密度  $B$  磁钢的磁通密度  $B$  与温度有关, 温度升高, 则  $B$  下降, 在电子微量天平中采用的磁钢的温度变化率约为  $0.05\%/^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 被测质量与支点间下垂平行距离  $L_1$  由于该天平的平衡力矩是由电磁力矩产生的, 而不是像单盘天平那样采用替代法原理, 所以, 横梁应选用膨胀系数较小的材料, 如石英或铝钛合金等。

由于该天平是无刀口的, 为了要保持  $L_1$  严格不变, 吊丝需由牢固而又柔软的金属细丝制成。

(3) 线圈长度  $L_2$  和直径  $D$  由于周围温度的变化和线圈通电后的发热, 都将使线圈的  $L_2$  和  $D$  受膨胀而略有增大, 也会引起天

平常数  $C$  的减小。

(4) 重力加速度  $g$  由于测量地点的海拔高度不同, 即  $g$  不同, 而引起  $C$  的变化。但只要一直放在该处不挪动的话, 仅需在天平左边秤盘上用标准砝码调校后即可。

(5) 量程放大器的放大系数变化、零点漂移和噪声 应设计量程放大器的开环放大系数远大于实际使用量程的放大系数, 以稳定实际放大系数。此外, 应选用低漂移、低噪声的放大器。

从上可见, 影响天平常数和量程放大器放大系数的主要因素是温度。温度升高, 三极管的电流放大倍数  $\beta$  减小,  $L_1$  增大, 量程放大器的开环放大系数增高, 它们可以与  $L_2$  和  $D$  的增大在某种程度上互相抵消一部分。但由于它们与温度的关系是非线性的, 故无法完全抵消。在电子微量天平中采用热敏电阻的方法, 可以在一小段温度范围内作适当的温度补偿。

### 3.1.4.3 扭力式电子微量天平的动态稳定性

一台处于平衡状态的扭力天平, 在突然加上一个外力矩  $M_c$  时, 横梁将失去平衡而产生运动, 其运动方程式为:

$$J \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + D \frac{d\alpha}{dt} + (K_1 + K_2) \alpha = M_c \quad (3-5)$$

式中,  $\alpha$  为天平横梁的偏转角;  $J$  为天平横梁连同秤盘等全部转动惯量;  $D$  为阻尼系数;  $K_1$  为横梁偏转时重心所产生的力矩系数;  $K_2$  为横梁偏转时张丝所产生的力矩系数;  $M_c$  为外力矩, 可视为秤盘上突加重物所产生的力矩, 也可视为外来干扰力矩。

将式(3-5) 进行拉普拉斯变换, 再写成传递函数的形式, 即为:

$$W_1(S) = \frac{\alpha(S)}{M_c(S)} = \frac{1}{JS^2 + DS + K_1 + K_2} \quad (3-6)$$

然后将图 3-7 中的各环节也都写成传递函数的形式, 并构成闭环, 如图 3-8 所示。图 3-8 中,  $K_3$  为光电传感器的灵敏度;  $K_4$  为信号放大器的放大系数;  $K_5$  为电压/电流变换系数;  $T_1$  为线圈回路的时间常数;  $K_6$  电流/力矩变换系数。

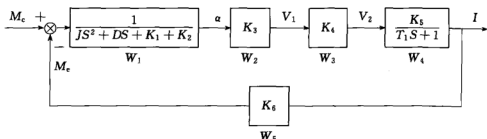


图 3-8 扭力式电子天平传递函数的闭环框图

该闭环系统的传递函数为：

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{W_1 W_2 W_3 W_4}{1 + W_1 W_2 W_3 W_4 W_5} \\
 &= K_3 K_4 K_5 / [J T_1 S^3 + (D T_1 + J) S^2 \\
 &\quad + (T_1 K_1 + T_1 K_2 + D) S + K_1 + K_2 + K_3 K_4 K_5 K_6] \quad (3-7)
 \end{aligned}$$

该系统是否稳定，可以根据其特征方程式：

$$\begin{aligned}
 J T_1 S^3 + (D T_1 + J) S^2 + (T_1 K_1 + T_1 K_2 + D) S \\
 + K_1 + K_2 + K_3 K_4 K_5 K_6 = 0
 \end{aligned}$$

来判断。应用劳斯判据，可以得到三阶特征方程式稳定的充要条件，即

$$\begin{aligned}
 J T_1 > 0, \quad D T_1 + J > 0, \quad T_1 K_1 + T_1 K_2 + D > 0, \\
 K_1 + K_2 + K_3 K_4 K_5 K_6 > 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{且} \quad & (D T_1 + J)(T_1 K_1 + T_1 K_2 + D) - J T_1 \\
 & (K_1 + K_2 + K_3 K_4 K_5 K_6) > 0 \quad (3-8)
 \end{aligned}$$

从图 3-8 中可见，为了要保持很小的静态误差，亦即使 \$(M\_e - M\_e) \rightarrow 0\$，即可以尽量增大 \$K\_3 K\_4 K\_5 K\_6\$ 或减小 \$K\_1 + K\_2\$。但从式 (3-8) 来看，增大 \$K\_3 K\_4 K\_5 K\_6\$，系数不易稳定；减小 \$K\_1 + K\_2\$ 虽可行，但也有一限度，必须 \$> -D/T\_1\$。为此，可以增加比例加微分环节 \$W\_6\$，如图 3-9 所示。这样既可以保持极小的静态误差，又可以使系统稳定，达到两全其美的目的。

图 3-9 中，

$$W_6 = T_2 S + 1 \quad (3-9)$$

式中，\$T\_2\$ 为微分时间常数。

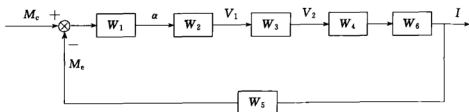


图 3-9 具有微分环节的扭力式电子天平传递函数的闭环框图

同理，可得到图 3-9 的特征方程式为：

$$JT_1S^3 + (DT_1 + J)S^2 + (T_1K_1 + T_1K_2 + D + K_3K_4K_5K_6T_2)S + K_1 + K_2 + K_3K_4K_5K_6 = 0 \quad (3-10)$$

该系统稳定的充要条件是：

$$JT_1 > 0, DT_1 + J > 0, T_1K_1 + T_1K_2 + D + K_3K_4K_5K_6T_2 > 0$$

$$K_1 + K_2 + K_3K_4K_5K_6 > 0$$

且  $(DT_1 + J)(T_1K_1 + T_1K_2 + D + K_3K_4K_5K_6T_2) - JT_1(K_1 + K_2 + K_3K_4K_5K_6) > 0 \quad (3-11)$

从式(3-11)中可见，只要将  $T_2$  取大，系统就容易达到稳定。也就是说，只需在图 3-7 中的电阻  $R$  两端并联一个电容器  $C$ ，即在比例的基础上加上了微分环节，该系统将稳定得多，而且不会增加其静态误差。这个电容  $C$  对线圈中电流来说，起微分作用，对输出电压  $V_m$  来说，起交流旁路作用，即滤去纹波、噪声的作用。

积分环节的作用主要是减少天平称量的静态误差。积分环节的电路是在信号放大器  $W_3$  输出端与输入端之间接上一个微分负反馈网络  $W_7$ ，如图 3-10 所示，它对系统的输出和输入来说，起积分作用。

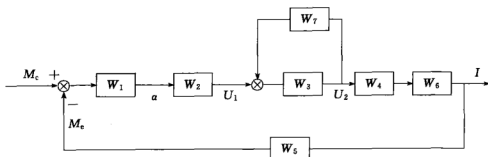


图 3-10 具有微分、积分环节的扭力式电子天平传递函数的闭环框图

$$W_7 = K_7 T_3 S \quad (3-12)$$

式中,  $K_7$  为比例系数;  $T_3$  为积分时间常数。

同理, 图 3-10 的特征方程式为:

$$a_0 S^4 + a_1 S^3 + a_2 S^2 + a_3 S + a_4 = 0 \quad (3-13)$$

$$a_0 = K_4 K_7 T_1 T_3 J$$

$$a_1 = J(T_1 + K_1 K_7 T_3) + K_4 J_7 T_3 D$$

$$a_2 = (K_1 + K_2) K_4 K_7 T_1 T_3 + D(T_1 + K_4 K_7 T_3) + J$$

$$a_3 = (K_1 + K_2)(T_1 + K_4 K_7 T_3) + K_3 K_4 K_5 K_6 T_2 + D$$

$$a_4 = K_1 + K_2 + K_3 K_4 K_5 K_6$$

该系统稳定的充要条件除  $a_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  和  $a_4$  都为正值, 还需满足:

$$a_1 a_2 a_3 - a_1^2 a_4 - a_0 a_3^2 > 0 \quad (3-14)$$

从式(3-14)可见, 为使系统稳定, 应尽量增大  $a_2$ , 减小  $a_0$  和  $a_4$ , 当  $K_7 T_3$  在一定范围内增大时,  $a_1 a_2 a_3$  比  $a_1^2 a_4 + a_0 a_3^2$  增长得快, 系统容易稳定。但当  $K_1 T_3$  过分大时,  $a_1^2$  和  $a_3^2$  也显著增大, 系统反而不容易稳定, 而产生低频振荡。 $K_1 T_3$  过小, 易产生高频振荡, 所以, 最后还需在实验中, 调整合适的微分时间常数  $T_2$  和积分时间常数  $T_3$ , 以使在整个称量范围内都能处于稳定状态。

为使扭力式电子天平具有较好的性能, 必须注意下列几点。

① 静态稳定性的主要来源是温度的变化, 应该采用合理的可调节的方法进行温度补偿, 如热敏电阻串联可变电阻。但这种补偿不可能得到完全解决, 因此, 必须选择密度小、强度高、膨胀系数小的横梁材料。

② 既要减小扭力式电子天平的静态误差, 即稳定误差, 又要使该闭环系统在大称量范围内不振荡。为此, 必须在系统中增加微分环节, 最好再加上积分环节。

③ 必须选用低漂移、低噪声的优良放大器  $F$ , 以减小称量读数的输出电压  $V_m$  的误差。

④ 为了保持小的静态误差, 可以减小  $K_1 + K_2$ , 即可以使横梁偏转时的重心与支点重合, 甚至高于支点,  $K_1$  为负值。张丝所产生的力矩系数  $K_2$  应与  $K_1$  配合, 若  $K_1$  取负值, 则  $K_2$  可以取大

些,即较粗的张丝。若  $K_1$  取正值,则  $K_2$  应小些,即使用较细的张丝,只要  $K_1 + K_2 > -D/T_1$ ,而接近  $-D/T_1$  时,静态误差减小,同时动态稳定性也有所提高。

### 3.1.5 称重电路

典型的张丝式扭力微量电子天平称重变换电路如图 3-11 所示。

如果在横梁左边秤盘上加一质量  $m$ ,则横梁带动铝制遮光小旗 FL 发生逆时针转动,发光管 5GL 发出的红外线照射到光敏三极管,3DU33 的光强增加,使其内阻减小,  $V_1$  电位上升,通过  $R_1 C_1$  微分环节到达运算放大器  $F_1$  的反相输入端,  $F_1$  输出电压通过  $BG_2$  和  $BG_3$  晶体三极管放大后,输出一个负电压,在磁力线圈  $M$  中形成电流  $I$ ,通过  $W_3$ 、 $W_4$  和  $R_{16}$  输出一个  $V_m$  电压。电流  $I$  与磁场作用产生力矩,使横梁连同铝制遮光小旗 FL 发生顺时针力矩。在平衡时,质量  $m$  产生的力矩必然与磁力线圈中电流  $I$  产生的力矩相等。由此,求得质量  $m$  与输出电压  $V_m$  成正比,如式 (3-4),即:

$$V_m = Cm$$

式中,  $C$  为天平常数。

图 3-11 电路中,有两个微分电路,一个是  $C_1$ 、 $R_1$ ,一个是  $C_4$ 、 $C_5$ 、 $W_3$ 、 $W_4$ 、 $R_{16}$  和磁力线圈的内阻  $R_m$  组成的微分电路。积分电路由  $C_2$ 、 $W_1$  和  $R_6$  的闭环放大倍数有关的电阻所组成。这里微分电路参数选用固定值,积分电路参数采用改变  $W_1$  的数值来改变积分时间常数,直到调节到天平稳定为止。若积分时间常数过大,则产生低频振荡,若积分时间常数过小,则产生高频振荡。

### 3.1.6 高分辨热重分析仪

高分辨热重分析仪是根据试样失重速率自动调整加热速度。当试样没有失重时,温度控制器自动提高加热速率,直至设定的最高加热速率。当检测到开始失重时,温度控制器自动降低加热速率,甚至不升温。这样不仅提高了热重分析仪的分辨能力,而且还会缩短实验时间。何时开始提高或降低加热速率以及提至多高或降至多低的加热速率,则可调整敏感度因子和分辨率因子。

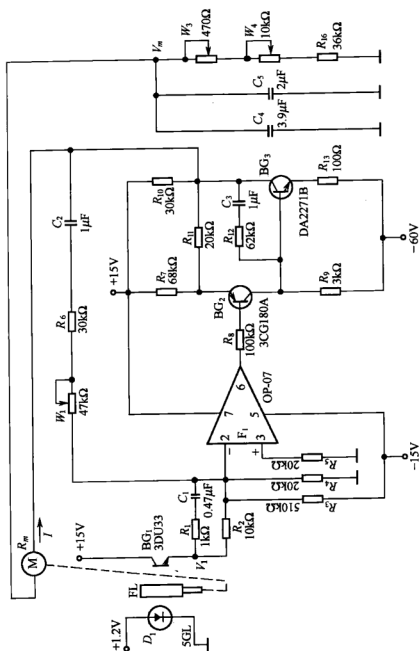


图 3-11 称重变换电路



图 3-12 为传统热重分析仪在  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率下测试  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的热重曲线。从图 3-12 中可见，对初始失去的 4 个结晶水很难分开。图 3-13 为高分辨热重分析仪测试  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的热重曲线。可以清楚地看出 5 个结晶水的分离程度。

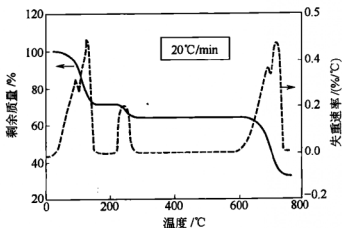


图 3-12 传统热重分析仪测试  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的热重曲线

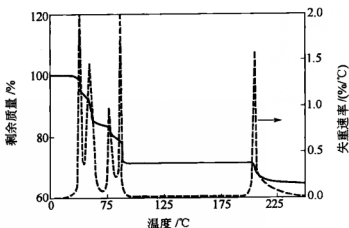


图 3-13 高分辨热重分析仪测试  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的热重曲线

## 3.2 差热分析仪

差热分析是在程序温度控制下，测量物质与参比物之间温度差随温度变化的一种技术。在程序升温或降温下，参比物是没有放热或吸热效应的，当然是指在一定的温度范围内。例如  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在

0~1700℃范围内是没有放热或吸热效应的。而试样在一定的升温或降温范围内常常伴有热效应发生。例如试样的熔融、蒸发、脱水等在升温到特定温度时伴有吸热效应，试样的氧化、吸附、爆炸等在升温到特定温度时伴有放热效应。差热分析就是测量在升温或降温时的特定温度下试样与参比物之间的温差与温度的关系。

### 3.2.1 差热分析的理论基础

在加热或冷却过程中，试样由于化学或物理变化产生热效应，从而引起试样的温度变化，这个温度变化以差示法进行测定，这就是DTA的基本原理。如果以  $T_S$  和  $T_R$  分别代表试样和参比物的温度，温度差  $\Delta T = T_S - T_R$  作为温度或时间的函数记录下来，得到的曲线就是DTA曲线。数学式表示如下：

$$\Delta T = F(T \text{ 或 } t) \quad (3-15)$$

式中， $\Delta T$  为试样与参比物之间的温度差； $t$  为时间； $T$  为温度。这个温度可以是试样的温度或参比物的温度，也可以是炉子的温度或试样附近某一点的温度。

图 3-14 为 DTA 基本装置。由图 3-14 可知，试样和参比物同置于一个加热体系内，当试样产生热效应时，则两个热电偶之间产生温差  $\Delta T$ ， $\Delta T$  随着温度而发生变化，并记录下来。

由图 3-14 可以看出，试样热电偶和参比热电偶是反向串接的，组成差示热电偶。当试样不发生热效应时，试样温度与参比物温度是相同的， $T_S - T_R = 0$ ，两支热电偶的热电势大小相等、方向相反，因此互相抵消，差示热电偶无信号输出，记录仪仅画一水平线。当试样发生热效应时，试样温度与参比物温度不相等， $T_S - T_R \neq 0$ ，两支热电偶的热电势抵消不了，差示热电偶就有信号输出，经适当放大，画出 DTA 峰。

在炉壁温度  $T_w$  等速上升时，试样温度  $T_S$  和参比物温度  $T_R$  跟着上升，若试样的纯度极高，在发生熔融时， $T_S-t$  的曲线就变得平坦了，当试样全

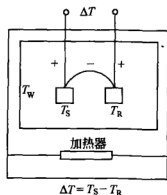


图 3-14 DTA 基本装置

部熔融后,  $T_S$  又升上去了。若假定试样、参比物及其支架的热容量极小, 则  $T_S$ 、 $T_R$  和  $\Delta T$  对时间  $t$  的曲线如图 3-15 所示。

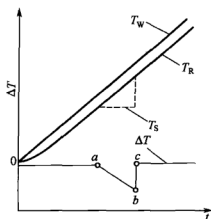


图 3-15 温度和差热对时间的曲线

图 3-15 为理想的  $\Delta T-t$  曲线。 $\Delta T$  向上为正, 表示试样放热,  $\Delta T$  向下为负, 表示试样吸热。这是国际热分析协会所规定的表示法。 $a$  点以前, 由于试样未发生吸热或放热效应, 故  $T_S$  和  $T_R$  相等, 即  $\Delta T=0$ , 记录仪画出一条水平直线, 这条直线称作基线。当达到  $a$  点时, 试样开始发生吸热效应, 即熔融开始。在熔融时, 试样温度保持不变, 而差热  $\Delta T$  则随着时间反向增大。当到达  $b$  点时, 试样全部熔融。到  $c$  点时  $T_S=T_R$ , 即  $\Delta T=0$ , 差热线回复到基线。

实际上, 在等速升温情况下, 如果试样支架和参比物支架在制造上是绝对对称的, 而且试样和参比物的热容量和传热系数都相等的话, 那么, 在试样没有任何热效应时, 试样和参比物底下两个热电偶的温差  $\Delta T$  始终等于零。但在制作上由于两个支架不可能做得完全对称, 即使完全对称, 也由于试样和参比物的热容量或传热系数不等, 在升温一开始时, 总会造成基线的偏离, 如图 3-16 中偏离了  $\Delta T_0$  值。在一定的升温速度下, 偏离值  $\Delta T_0$  越大, 说明两个支架的对称性越差, 或者是参比物的热容量或传热系数等选得不当, 或者安放试样或参比物时偏离对称位置太多。前者是属于差热分析仪本身的样品支架的质量问题, 后两者是属于实验的技巧问题。

在继续等速升温下, 如果试样没有热效应, 则 DTA 曲线 (即

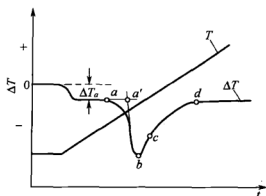


图 3-16 DTA 曲线

差热曲线)又成水平线了。这时,说明试样温度始终比参比物温度略低某一恒定的  $\Delta T_a$  值。再继续等速升温,如果试样在某一温度下发生吸热效应,DTA 曲线又离开图3-16中的  $a$  点向下发生偏离。由于考虑了试样及其支架的热容量,故偏离时的曲线不像图 3-15 中的  $ab$  斜线和  $bc$  垂直线那样了,而是如图 3-16 中的  $ab$  曲线和  $bcd$  曲线那样。到达  $b$  点时偏离达到最大值,当下降到  $c$  点时,吸热效应结束。但此时试样的温度仍然低于参比物温度,故它们指数形式的衰减趋近于参比物温度,一直达到  $d$  点,DTA 曲线又成水平线了。

在 DTA 曲线中最感兴趣的就是试样在发生热效应时的情况,从中可以确定试样的转变温度和吸热量(或放热量)。

转变温度的确定就是要确定起始出峰温度。如果 DTA 曲线在吸热开始时偏离较快、较陡,那么吸热起始点是容易确定的,但通常 DTA 曲线在吸热开始偏离并不陡而明显,那么,就在吸热起始点的附近作出曲线的延长线与起始上升最陡的切线的延长线的交点,如图 3-16 中的  $a'$  点。 $a'$  点所对应温度曲线( $T$  曲线)上的温度即为试样的起始转变温度。这个方法是国际热分析协会所推荐的。

从差热曲线中确定试样的吸热量(或放热量),这是许多热分析者研究的一个课题。为了说明这个问题,需要推导一些公式。

设:  $dq_S/dt$ ,  $dq_R/dt$  分别表示试样与参比物接受热量的速率(即热流);  $K_S$ ,  $K_R$  分别为加热炉壁对试样与参比物的传热系数;

$a_S$ ,  $a_R$  分别为试样与参比物的热损失系数（主要沿热电偶丝把热量损失到外界）； $\sigma$  为试样与参比物之间的传热系数； $T$  为温度，脚注 W 表示炉壁，S 表示试样，R 表示参比物，O 表示环境；从图 3-14 中可以得出：

$$\frac{dq_S}{dt} = K_S(T_W - T_S) + \sigma(T_R - T_S) + a_S(T_O - T_S) \quad (3-16)$$

$$\frac{dq_R}{dt} = K_R(T_W - T_R) + \sigma(T_S - T_R) + a_R(T_O - T_R) \quad (3-17)$$

再设  $C_S$  为试样及其支架的总热容量； $\Delta H$  为试样发生热效应时的焓变； $a$  为试样的已转变部分，或称反应度； $C_R$  为参比物及其支架的总热容量； $\frac{dT_S}{dt}$ ,  $\frac{dT_R}{dt}$  分别表示试样与参比物温度随时间变化的速率，或称试样升温速率与参比物升温速率。

从热学中得到：

$$\frac{dq_S}{dt} = C_S \frac{dT_S}{dt} + \Delta H \frac{da}{dt} \quad (3-18)$$

$$\frac{dq_R}{dt} = C_R \frac{dT_R}{dt} \quad (3-19)$$

将式(3-16)和式(3-17)分别代入式(3-18)和式(3-19)，得：

$$C_S \frac{dT_S}{dt} = K_S(T_W - T_S) + \sigma(T_R - T_S) + a_S(T_O - T_S) - \frac{\Delta H da}{dt} \quad (3-20)$$

$$C_R \frac{dT_R}{dt} = K_R(T_W - T_R) + \sigma(T_S - T_R) + a_R(T_O - T_R) \quad (3-21)$$

假使在实验中选择比较合适的参比物，主要指热导率、比热容等性质非常接近；两个支架和坩埚位置也对称。则：

$$K = K_S = K_R, \quad a = a_S = a_R$$

式(3-20)与式(3-21)相减，得：

$$C_S \frac{dT_S}{dt} - C_R \frac{dT_R}{dt} = -(K + 2\sigma + a)\Delta T - \frac{\Delta H da}{dt} \quad (3-22)$$

令热阻  $R = 1/(K + 2\sigma + a)$ ，升温速率  $\beta = dT_R/dt$ 。再将  $T_S = \Delta T + T_R$  代入式(3-22)，得：

$$-R\Delta H \frac{da}{dt} = \underbrace{\Delta T}_{\text{I}} + \underbrace{R(C_S - C_R)\beta}_{\text{II}} + \underbrace{RC_S \frac{d\Delta T}{dt}}_{\text{III}} \quad (3-23)$$

把式(3-23) 右边分别称为 I、II、III 项, 并分别表示在图 3-17 中。

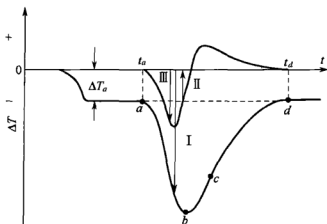


图 3-17 试样吸热时的 DTA 曲线的分析

当试样没有发生热效应时, 式(3-23) 左边项为零, 右边第 III 项也为零。式(3-23) 可以写成下式:

$$\Delta T_a = -R(C_S - C_R)\beta \quad (3-24)$$

从式(3-24) 中可见: 热阻  $R$  越大,  $|\Delta T_a|$  越大;  $C_S$  与  $C_R$  相差越大,  $|\Delta T_a|$  越大, 若  $C_S > C_R$ , 则  $\Delta T_a$  为负值, 反之为正值; 升温速率  $\beta$  越大, 则  $|\Delta T_a|$  越大。

将式(3-24) 代入式(3-23) 中, 并对等式两边从  $t_a$  到  $t_d$  进行积分, 再除以  $R$ , 得:

$$\Delta H = \frac{1}{R} \int_{t_a}^{t_d} (\Delta T - \Delta T_a) dt + C_S \int_{t_a}^{t_d} \frac{d\Delta T}{dt} dt \quad (3-25)$$

式(3-25) 右边第一项为  $A/R$ , 其中  $A$  为图 3-17 中  $abcd$  所包围的面积。等式右边第二项为零, 因为在  $a$  点和  $d$  点时  $d\Delta T/dt$  值均为零。故式(3-25) 可写成:

$$\Delta H = A/R \quad (3-26)$$

由式(3-26) 可见, 只要  $R$  保持恒定, 差热曲线的峰面积  $A$  与

试样的焓变  $\Delta H$  成正比，而且与  $\Delta T_0$  的大小无关。

尽管在理论上用数学推导了以上一些公式，为了简化数学推导，作了一些假设：热阻  $R$  为一常数；试样内部温度视为均匀的等。实际上，炉壁与样品支架、试样与参比物、试样和参比物与环境之间的热传递是极为复杂的，不仅有热传导、对流的影响，还有热辐射的影响，炉壁与试样（或参比物）的传热系数  $K$ 、试样与参比物的热损失系数  $\alpha$ 、试样与参比物之间的传递系数  $\sigma$  等都是温度的函数，亦即  $R$  是温度的函数，随着温度的升高而减小。那么，在 DTA 曲线上不同温度时相同的峰面积并不代表相同的放热量（或吸热量）。这对定量计算带来了一定的困难。此外，试样放在坩埚中的形状不同，对应用在 DTA 曲线上峰面积来定量计算热量也会产生不同的结果。

同一试样放在两台不同的差热分析仪上进行实验，所得到的 DTA 曲线往往不能完全重复。产生这个现象的原因是由于与热量有关的因素太多，导温的情况又十分复杂。现把这些影响因素归纳成两类。一类是仪器因素，主要指炉子的大小和形状、热电偶的粗细和位置、加热速度、测试所通气氛的种类和流量、盛放样品的坩埚材料和形状等因素；另一类是样品因素，主要指试样颗粒大小、导热性、比热容、填充密度、数量、结晶度等。

实验时要求在整个测试的温度范围内，不发生任何热效应。同时参比物的比热容、热传导系数等应尽量与试样相近，以避免测定过程中基线的漂移。最常用的参比物是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、石英等。使用石英作参比物时，测试的温度范围必须在  $570^\circ\text{C}$  以下。测试金属试样时，不锈钢、铜、金、铂等可作参比物。测试有机物时，硅烷、聚硅氧烷也是合适的参比物。有时，也可以不放参比物或者放上与试样相近的物质作为参比物。

### 3.2.2 峰面积的选定和转变温度的确定

(1) 峰面积的选定 如果 DTA 曲线在出峰的转变点和峰形结束时回到基线的转折点都很明显的话，那么，这种峰面积是很容易选定的。如图 3-17 中的  $abcda$  所围的面积即是。如果 DTA 曲线在出峰前的基线与出峰后的基线不在一条直线上，如图 3-18 所示。

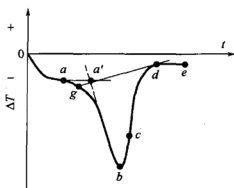


图 3-18 前后基线不一致的 DTA 曲线

此时，先作前基线与出峰后最陡处的斜率线的交点  $a'$ ，称  $a'$  为外延始点。从  $a'$  对  $bcde$  作切线，分别交 DTA 曲线于  $d$  和  $g$ ，取  $gbc-dg$  即为峰面积的选定值。也有人认为取  $abcda$  的面积更为好些。还有人认为图 3-19 中从峰顶  $b$  点作垂线，在峰始  $a$  点和峰尾  $d$  点分别作切线，取  $abcdhja$  面积比较适当。

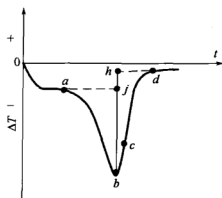


图 3-19 另一种峰面积的取法

(2) 试样转变温度的决定 试样转变温度的确定，通常有两种取法，一种是取 DTA 曲线偏离基线一定值时的那一点，如图 3-18 中的  $a$  点。另一种是取外延始点，如图 3-18 中的  $a'$  点。但国际热分析协会推荐后一种方法来表示反应温度的开始。其理由如下：

- ①  $a'$  点所对应的温度与其他方法测得的反应温度比较一致；
- ② 外延始点  $a'$  的确定比采用  $a$  点时人为因素更小些；
- ③  $a'$  点受实验因素较小，如试样的质量和形状、试样颗粒大



小和填密程度、气氛的种类和流量等对  $a$  点影响大, 对  $a'$  点影响小。

DTA 曲线峰面积  $A$  与试样焓变  $\Delta H$  (吸热量或放热量) 之间的关系, 已在式(3-26) 中表示为:

$$\Delta H = A/R$$

也可写成:

$$\Delta H = KA \quad (3-27)$$

式中,  $K$  为仪器常数。用六种标准试样对 DTA 仪器常数进行测定, 测得结果如图 3-20 所示。所以, 在不同温度出峰的试样要以 DTA 曲线的峰面积来确定试样的焓变, 就会带来较大的误差, 故必须加以校正。国际上把校正好了的差热分析仪称定量差热分析仪或称热流式 DSC。这时, 只要把 DTA 曲线的峰面积乘以在不同温度下的仪器常数  $K$ , 即可以定量热量了。

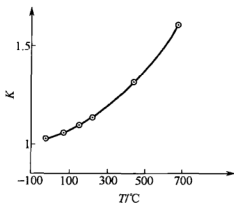


图 3-20 DTA 仪器常数与温度的关系

### 3.2.3 几种 DTA 样品支架

DTA 的样品支架也是随着差热分析仪的发展而发展的, 经典的 DTA 支架如图 3-21(a) 所示。它是将热电偶直接插入试样和参比物中, 当试样加热分解后, 容易对热电偶沾污, 而且插入深度很难控制好, 再说试样量需要多, 试样内部的温度梯度大。由此种种原因, 使 DTA 曲线的重复性差。

以后发展了常量 DTA、博斯马 (Boersma) DTA、微量型 DTA、多试样 DTA 和哑铃平板状 DTA 支架等, 如图 3-21 所示。

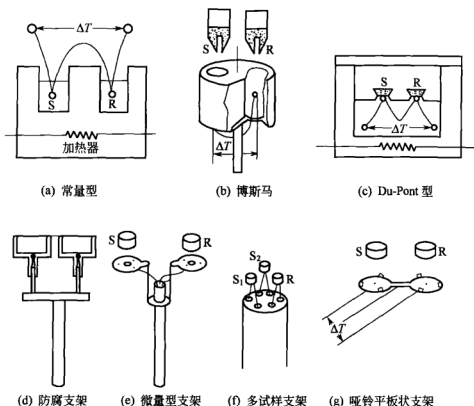


图 3-21 几种 DTA 样品支架

甚至用相互串联的多重热电偶来提高差热信号。特别是电子技术的发展，使现代的 DTA 样品支架大多制成微量型的，因为微量试样装在坩埚的平底上只是薄薄的一层，故试样温度梯度很小。当然，微量试样的热效应小。解决办法之一，可以采用低噪声、低漂移、高放大倍数的电子放大器。另一个办法可以采用多对相互串联的热电偶或铂电阻，以提高差热信号的幅度。

### 3.2.4 差热炉的炉体结构

中温和低温差热分析仪近年来大多被差示扫描量热仪 (DSC) 所取代。但是高温 (1450℃ 以上) 差热分析仪由于炉体结构的关系，DSC 很难完全取代它。图 3-22 示出了一种常见高温差热分析仪的炉体部分。由于它工作在高温，所以炉体的保温要好，散热尽可能少，热电偶可以采用铂-铂铑<sub>10</sub>热电偶，也有采用更高温的铂铑<sub>6</sub>-铂铑<sub>30</sub>的热电偶。加热丝可以采用铂丝、铂铑丝或其他耐高温

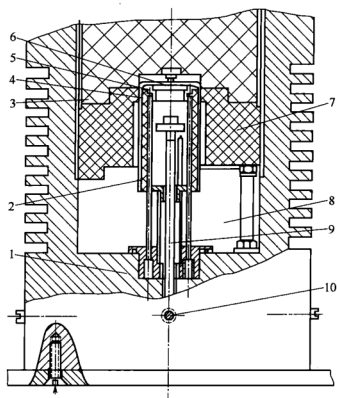


图 3-22 一种高温 DTA 炉体

- 1—保温材料；2—炉芯及铂加热丝；3—上保温盖；4—炉芯外罩；  
5—氧化铝均气圈；6—氧化铝炉盖；7—中保温圈；  
8—下保温圈；9—样品杆；10—杆中心调节螺丝

发热材料。

图 3-23 示出了常见的高温 DTA 样品支架，热电偶采用双铂铑，最高温度可达  $1750^{\circ}\text{C}$ 。为了防止气流对热电偶温度的影响，常常在试样和参比物外层装有铂铑屏蔽罩，它与地线相连，以免在高温时样品支架与加热丝之间存在着较大的电压差，而引起逸出功发射电子，使 DTA 基线在高温时发生严重偏移。

德国 Netzsch 公司生产的差热-热重分析仪 STA409C，最高加热温度可达  $2400^{\circ}\text{C}$ ，用钨作为发热材料，用钨铼热电偶作为测温元件，必须在高真空 ( $10^{-5}$  Torr,  $1\text{Torr} = 133.322\text{Pa}$ ) 下工作。法国 Setaram 公司也生产在高真空下可达  $2400^{\circ}\text{C}$  的 Setsys DTA 差热分析仪。如果充有氧气、还原性气体或惰性气体可达  $1600^{\circ}\text{C}$ 。

上海稀热平科学仪器公司生产的差热分析仪 DTA-ZF-A 型的加热炉最高温度可达 1800℃，发热体采用管式耐高温材料，无需高真空，可在常压空气下工作。另一种超高温炉体结构如图 3-24 所示。

### 3.2.5 差热放大器

差热分析仪的优劣除了取决于样品支架制作上的对称性外，还取决于差热放大器的质量，由于差热信号很小，要求放大器的放大倍数很高，才能把仅仅几十纳伏的差热信号放大到模/数 (A/D) 转换器所要求的电压 5V，也就是说需要放大几十万倍，这对放大器的噪声、漂移提出了更高的要求，所以一般差热放大器采用多级放大。前置放大器采用低漂移、低噪声的斩波调制式集成放大电路。前置放大器的模拟地与后级放大器的模拟地是不同的。甚至后级放大器采用线性光隔离器件，以免引入共地的噪声和干扰。此外，前置放大器一般采用电磁屏蔽，以免电磁场的干扰。甚至有的厂商采用恒温（如 50℃）措施，防止电路器件发热和室温变化引起的差热基线的漂移。

早期的 A/D 转换器由于其转换精度低，差热放大器的量程大多采用改变反馈电阻  $R_2$  以达到改变放大倍数的目的，如图 3-25 所示。 $R_1$  为输入电阻， $K_1$  为前置放大器的放大倍数， $K_2$  为后级放大器的放大倍数， $V_{\Delta T}$  为差热信号电压， $KV_{\Delta T}$  为差热信号放大后的电压， $V_O$  为前置放大器的反相输入端电压，如果忽略前置放大器的输入电流，可得到下式：

$$\frac{V_{\Delta T} - V_O}{R_1} = \frac{V_O - KV_{\Delta T}}{R_2} \quad (3-28)$$

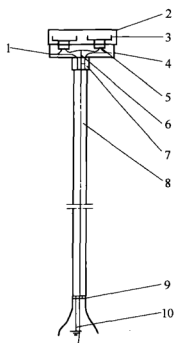


图 3-23 DTA 样品支架

- 1—铂铑<sub>30</sub>丝；2—铂铑屏蔽罩；
- 3—平板铂片；4—屏蔽盘；
- 5—绝缘瓷珠；6—铂铑<sub>6</sub>丝；
- 7—撑脚；8—四孔瓷杆；
- 9—黏结剂；10—铂铑接地线

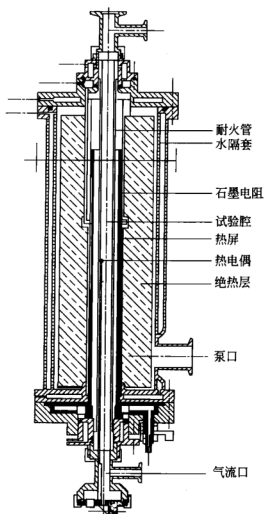


图 3-24 一种超高温炉体结构

$$V_O K_1 K_2 = K V_{\Delta T} \quad (3-29)$$

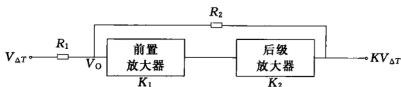


图 3-25 差热放大器

从式(3-28) 和式(3-29) 中求得差热放大器的放大系数:

$$K = \frac{K_1 K_2 R_2}{-K_1 K_2 R_1 + R_1 + R_2} \quad (3-30)$$

由于开环放大倍数  $K_1 K_2 \gg 1$ , 故式(3-30)可简化为:

$$K = -\frac{R_2}{R_1} \quad (3-31)$$

只要改变反馈电阻  $R_2$  的大小, 就改变了差热放大器的放大倍数  $K$ , 而与  $K_1$  和  $K_2$  本身的大小无关。这将有利于在温度变化时所引起  $K_1$  和  $K_2$  的变化, 不会影响到  $K$  值的变化。 $K$  值为负值, 说明输入电压与输出电压反相。

近年来由于 A/D 转换器精度的提高, 可达 24 位 (二进制)。热分析仪器厂商不再采用改变反馈电阻来达到改变放大器放大倍数的目的, 而采用在计算机软件上改变放大倍数的方法达到改变量程的目的。

### 3.3 差示扫描量热仪

差热分析法从式(3-26)中可以看到差热曲线的峰面积与试样的焓变成正比, 其比例系数为  $1/R$ 。但是, 实际上由于加热源到试样 (或参比物) 之间的热阻是温度的函数, 即差热曲线峰面积与试样焓变之比也是温度的函数, 使直接计算热量发生一定的困难, 而功率补偿式差示扫描量热法可以弥补这个缺陷。

差示扫描量热法简称 DSC, 它是在程序温度控制下测量物质与参比物之间单位时间的能量差 (或功率差) 随温度变化的一种技术。在 1977 年国际热分析协会 (ICTA) 的命名委员会的第四次报告中, 把 DSC 分为功率补偿式 (power compensation)、热流式 (heat-flow) 和热通量式 (heat-flux) 三种形式。后两种形式究其实质来看是属于 DTA 原理的。确切地说, 它们是使用在不同温度下 DTA 曲线峰面积与试样焓变的校正曲线来定量热量的差热分析法。但是由于它们在结构上与传统的差热分析法不同, 故国际热分析协会并不称它们为定量差热分析法, 以资区别。

#### 3.3.1 热流式差示扫描量热仪

典型的热流式 DSC 样品池如图 3-26 所示。它使加热源到样品之间的传热主要借助于康铜片, 因为康铜片具有耐腐蚀和化学性好

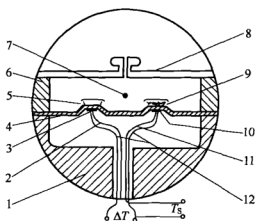


图 3-26 热流式 DSC 样品池

- 1—银环；2—镍铝丝；3—热电偶接点；4—康铜片；5—参比盘；  
6—加热块；7—气体入口；8—盖；9—试样盘；10—镍铬板；  
11—镍铝丝；12—镍铬丝；  
 $\Delta T$ —温差信号； $T_s$ —试样温度信号

的优点。为了减少加热源辐射给样品的热量，样品盘应采用低矮的盘。由于辐射热与绝对温度的四次方成正比，使高温时热阻大为减小，故热流式 DSC 不宜在高温下工作。

由于温差电势  $\Delta T$  和热阻都与温度呈非线性关系，为了精确地测定试样焓变，必须使用校准曲线。校准曲线可以从几个标准样品的焓变与该仪器测得的峰面积之比中得到。即使对同一种型号的仪器，它们的校准曲线也是有差别的。或者换新的样品池后，应该重新求得校准曲线。近年来由于计算机的迅猛发展，仪器常数的校准曲线都由计算机来完成。

### 3.3.2 热通量式差示扫描量热仪

另一种改善差热分析定量热量的方法是热通量式差示扫描量热法，它把试样焓变的热通量几乎没有什么损失地被多重热电偶所测得。典型的热通量式差示扫描量热仪为 Setaram 公司生产的 DSC-111，其炉体结构如图 3-27 所示。

Calvet 热通量式差示扫描量热仪的特点是在试样支架和参比物支架附近的薄壁氧化铝管壁上装置着几十对乃至几百对互相串联着的热电偶，其一端紧贴着管壁，另一端则紧贴着银均热块，然后将

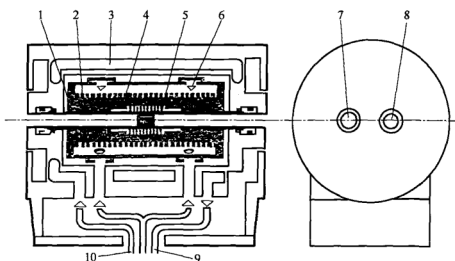


图 3-27 热通量式(Calvet 式) DSC 的炉体

- 1—银均热块；2—加热丝；3—水夹套；4—薄壁氧化铝管；5—多重热电偶；  
6—强制冷却气入口；7—试样支架；8—参比物支架；9—水出口；10—水入口

试样侧多重热电偶与参比物侧多重热电偶反接串联，测得的值不仅与试样和参比物之间的温差成比例，还与多重热电偶的对数成正比。如果多重热电偶对数愈多，则测得的差热信号愈大，但在制作上增加难度，DSC-111 的热电偶对数为 496 对。在此基础上又开发了 Micro DSC 111，其长时间恒温稳定性接近于  $0.001^{\circ}\text{C}$ ，升、降温速率可以从  $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$  到  $1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，由半导体制冷或加热器来完成。

由于薄壁氧化铝管壁与试样支架或参比物支架的距离极近，低温时主要是依靠热传导和对流传热，高温时主要是依靠热辐射传热。此外，由于热电偶的温度与其热电势不呈线性关系，尤其在低温时 ( $0^{\circ}\text{C}$  以下) 更为严重，这将使仪器常数  $K$  增大。而在高温时 ( $800^{\circ}\text{C}$  以上)，由于热辐射的增大，使热阻减小，也会造成仪器常数  $K$  的增大， $K$  随温度变化的曲线如图 3-28 所示。

Mettler 公司生产的 DSC 1 差示扫描量热仪有人称它为热通量式，也有人称它为热流式的。它的热电偶 (金-金钼) 是在陶瓷基片上分别采用真空镀膜的方法制成 56 对薄层热电偶，相互串联成两组，将它们分别放在试样盛器和参比物盛器底下作为差热电偶，



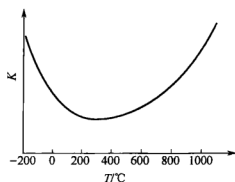


图 3-28 仪器常数  $K$  随温度的变化曲线

如图 3-29(a) 和图 3-29(b) 所示。最近又开发了超高灵敏度的 HSS7 传感器 (120 对热电偶, 分三层排列)。

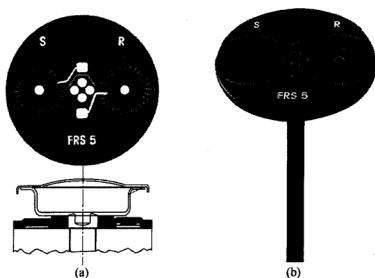


图 3-29 Mettler DSC 1 样品池

这种镀膜薄层热电偶的热容量小, 热反应比较及时, 其缺点就是在不同的温度段内要乘以不同的仪器常数, 使之校正热量。

不论是热流式还是热通量式差示扫描量热法, 都不是直接测定热量的方法, 而是根据试样在发生热效应时, 测量试样和参比物之间的温差, 即根据差热的原理制成的。但是它们与一般作为定量热量用的差热分析法 (QDTA) 还是有区别的, 因为它们在样品支架结构的传热方式上与 QDTA 是不相同的。

### 3.3.3 功率补偿式差示扫描量热仪

美国 Perkin-Elmer 公司在 1964 年制成一种微量量热仪，以后改称为差示扫描量热仪 (DSC)，当时由于其他公司生产的与 Perkin-Elmer DSC 原理不相同的仪器也纷纷称为 DSC，在国际上引起了对 DSC 名称的混乱。1977 年国际热分析协会把 Perkin-Elmer 制作的 DSC 称为功率补偿式差示扫描量热仪，以区别于热流式和热通量式差示扫描量热仪。功率补偿式差示扫描量热法在热量定量方面比差热分析法好得多，能直接从曲线的峰面积中得到试样的放热量（或吸热量），而且分辨率高，测得的化学反应动力学参数和物质纯度等数据比差热分析法、热流式和热通量式 DSC 更为精确，其仪器常数  $K$  几乎与温度无关，故无需对所测得的峰面积加以逐点校正。

功率补偿式 DSC 与差热分析法相比，其不同点在于前者比后者在试样和参比物底下分别增添一个补偿加热丝；在测量电路中增加一个功率补偿放大器。

假设试样在放热时的放热速度为  $\Delta P$ （即功率差），试样底下的铂电阻温度将高于参比物底下的铂电阻温度，产生温差电势  $V_{\Delta T}$ （图 3-30 中上负下正的温差电势），经差热放大器放大后送到功率补偿放大器，输出功率  $\Delta P_C$ ，使试样下的补偿加热丝的电流  $I_S$  减小，参比物下的补偿加热丝电流  $I_R$  增大，企图使参比物铂电阻的温度高于试样铂电阻的温度，产生一个上正下负的温差电

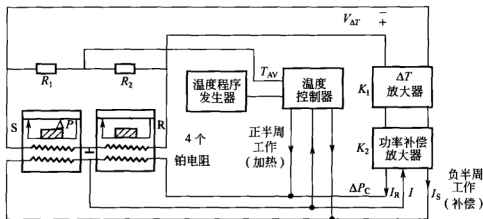


图 3-30 内热式功率补偿式 DSC 的原理框图

势，抵消了由于试样放热时产生的  $V_{\Delta T}$ ，使  $V_{\Delta T} \rightarrow 0$ ，即试样与参比物之间的温差  $\Delta T \rightarrow 0$ 。

温度控制是由温度程序发生器发出一个等速升温（或降温、恒温等）的信号，它与试样和参比物的平均温度  $T_{AV}$  相比较，然后通过温度控制器中的 PID 调节、功率放大使在正半周时加热 4 个铂电阻当中的下面两个铂电阻，使试样 S 和参比物 R 同时加热，以达到等速升温的目的。这下面两个铂电阻称为补偿加热丝电阻。不过在正半周作为加热电阻，在负半周作为功率补偿电阻。上面两个铂电阻作为测量温度和温差的传感器。

一种内热式 DSC 的单个炉体如图 3-31 所示。这种炉体体积很小，质量约 1g，热惯性小，便于急速升、降温。图 3-31 中左边是单个炉体的各个部件，箭头所指的是各个部件装好后的外形。加热铂电阻在半周内为升温加热，另一半周为功率补偿加热。在试样没有吸、放热时，两个补偿加热丝的电流相等，为几十毫安。如果试样放热，则在试样底下的补偿加热丝的电流减小，在参比物底下的补偿加热丝的电流增大，使  $\Delta T \rightarrow 0$ 。

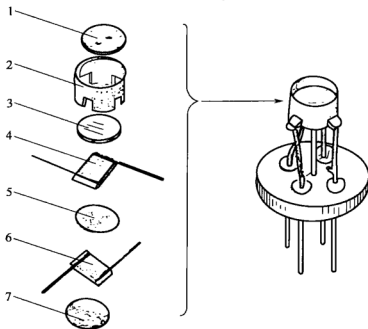


图 3-31 内热式功率补偿式 DSC 的单个炉体

1—盖；2—铂钨合金外壳；3，5，7—瓷片；4—铂丝测温片；6—加热铂丝

这种功率补偿式 DSC 是否会在试样放热时破坏等速升温呢? 不会的, 一旦试样放热加快升温时, 铂电阻温度传感器立即感受到后, 在温度控制器的作用下会自动减小加热升温的功率, 仍然保持着等速升温。由于上、下两层铂电阻之间的热阻很小, 传递热量相当迅速, 不会破坏等速升温的。

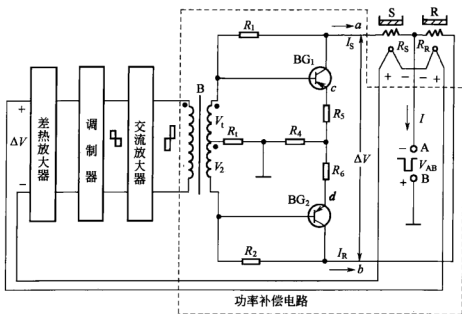
关于 DSC 曲线峰形向上表示为吸热还是放热, 国际热分析与量热学协会没有作出规定。而对 DTA 曲线峰形向上规定为放热, 向下规定为吸热。根据热力学原理峰形向上表示焓变增加, 应为吸热。而大多数热分析仪器厂商与此相反, 把 DSC 峰向上仍与 DTA 相同, 规定为放热, 峰向下为吸热, 原因是这些 DSC 仪器不是功率补偿式的, 而是在 DTA 基础上作了改进、校准而发展起来的, 它们同样可以对试样的热效应做定量分析。为了使用户习惯于像 DTA 峰形那样, 峰形向上作为放热。

图 3-32(a) 示出了一种外热式功率补偿电路。图 3-32(b) 示出了外热式功率补偿式 DSC 炉体结构。它与内热式功率补偿式 DSC 的差别在于采用一个炉子加热还是采用两个独立炉子加热。采用一个外热式炉子加热时其传热的热阻要比内热式大得多, 同时炉子的热容量也比内热式大得多, 因而很难进行快速升、降温, 但外热式功率补偿式 DSC 比内热式功率补偿式 DSC 在制造上要求低得多。

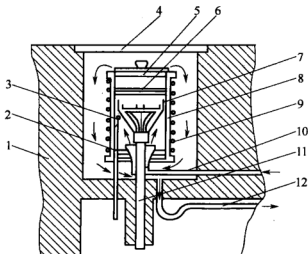
不论是外热式还是内热式, 功率补偿测定的原理是相似的。下面以外热式为例说明其原理。在升温时, 若试样由于热效应而吸热时, 则试样侧热电偶的电势减小, 产生差热电势。此电势经差热放大器、调制器、交流放大器放大后, 在变压器 B 的次级输出一个 50Hz 的交流信号电压。此电压如果与由 AB 端送入的 50Hz 方波电压的极性配合正确, 则  $BG_1$  的电流  $I_S$  增大,  $BG_2$  的电流  $I_R$  减小。这样就在单位时间内补偿给试样的热量大于补偿给参比物的热量。

如果上述的热量补偿及时、迅速地进行, 则试样与参比物之间基本上没有温差,  $\Delta T$  接近于零。

功率补偿测定时, 设两边补偿加热丝的电阻值相同,  $R_S = R_R = R$ , 在补偿加热丝上的电功率分别为:



(a) 一种外热式功率补偿电路



(b) 外热式功率补偿式 DSC 的单个炉体结构

1—炉体座；2—二孔瓷管；3—温控热电偶；4—外盖；5—内盖；6—铂盖；  
7—铂炉外罩；8—炉芯；9—加热丝；10—排气管；11—样品杆；12—通气管

图 3-32 外热式功率补偿式 DSC 电路和单个炉体结构

$$P_1 = I_S^2 R, P_2 = I_R^2 R \quad (3-32)$$

当试样无热效应时， $\Delta T = 0$ ， $I_S = I_R$ ， $P_1 = P_2$ 。当试样有热效应时，试样的热量变化如果能够及时地得到电功率的补偿，则

$P_1$  和  $P_2$  之差即为试样吸放热的功率  $\Delta P_C$ 。

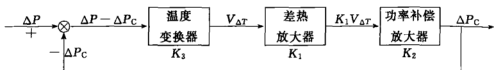


图 3-33 功率补偿式 DSC 的框图

$\Delta P$ —试样放热速度（即放热功率），mW； $\Delta P_C$ —补偿给试样和参比物热量之差的速度（即补偿功率差），mW； $K_1$ —差热放大器的放大倍数； $K_2$ —电压转变为功率差的变换系数，mW/mV； $K_3$ —功率差转变为毫伏电势的变换系数，mV/mW

从图 3-33 中可以得到下式：

$$(\Delta P - \Delta P_C) K_3 K_2 K_1 = \Delta P_C \quad (3-33)$$

经整理后得到：

$$\Delta P K_1 K_2 K_3 = \Delta P_C (K_1 K_2 K_3 + 1) \quad (3-34)$$

若  $K_1 K_2 K_3 \gg 1$ ，则：

$$\Delta P = \Delta P_C \quad (3-35)$$

即试样放热速度就是功率补偿放大器所补充给试样和参比物热量之差的速度。只要记录  $\Delta P_C$  就可以知道试样的放热速度了，而  $\Delta P_C$  是容易被测量的。

$$\Delta P_C = I_S^2 R_S - I_R^2 R_R \quad (3-36)$$

式中， $R_S$  和  $R_R$  分别为试样和参比物的补偿加热丝电阻。

令  $R_S = R_R = R$ ，则：

$$\Delta P_C = (I_S + I_R)(I_S R_S - I_R R_R) = I \Delta V \quad (3-37)$$

式中， $I$  为试样和参比物补偿加热丝中的总电流； $\Delta V$  为试样和参比物补偿加热丝的电压差。只要记录  $I \Delta V$  就是  $\Delta P_C$  了，再对时间积分，如图 3-34 所示。

$$W = \int_{t_1}^{t_2} \Delta P_C dt \quad (3-38)$$

功率补偿式 DSC 曲线与基线之间所围的面积（即阴影线部分）代表试样吸或放热量  $W$ 。

功率补偿式 DSC 由于结构上的关系，一般温度范围在  $-200 \sim$

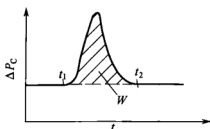


图 3-34 功率补偿式 DSC 曲线

800℃之间，在这段温度范围内的 DSC 仪器基本上取代了差热分析仪，因为它除了能定量热量外，分辨率、重现性等都比差热分析仪好。但是差热分析仪的最高温度可以高达 2400℃，在这一点上功率补偿式 DSC 却代替

不了。

### 3.3.4 差示扫描法的理论基础

由上一节功率补偿式 DSC 的原理中可知，试样放热（或吸热）功率  $\Delta P$  等于两个补偿加热丝的补偿功率差  $\Delta P_C$ ，它所产生的在试样和参比物之间的温差  $\Delta T$  正好抵消试样产生热效应时的  $\Delta T$ （图 3-33），故：

$$\Delta P_C = \frac{dq}{dt} = -\frac{\Delta T}{R} \quad (3-39)$$

式中， $dq/dt$  为两个补偿加热丝分别传送到试样与参比物的热流差， $R$  为两个补偿加热丝传送到试样（或参比物）的热阻。

将式(3-39)代入式(3-23)中，整理后得：

$$\Delta H \frac{da}{dt} = \underbrace{+\frac{dq}{dt}}_{\text{I}} - \underbrace{(C_S - C_R)\beta}_{\text{II}} + \underbrace{RC_S \frac{d^2q}{dt^2}}_{\text{III}} \quad (3-40)$$

把式(3-40)中的热流差  $dq/dt$  对时间  $t$  作图，并将等式右边三项分别作出如图 3-35 中的 I、II、III 曲线，如取  $b$  点为例，此时， $-\Delta H da/dt$  值为  $X+Y+Z$ 。为了表示清楚起见， $X+Y+Z$  的值画成图 3-36 中  $b$  点向下到背景线  $e$  点的长度，背景线就是将图 3-35 中的曲线 III 上下反一下，再向上移位到基线外延线  $ad$  上。

如果对式(3-40)的等式两边由  $t_a$  到  $t_d$  积分，得：

$$\Delta H = \int_{t_a}^{t_d} \left[ \frac{dq}{dt} - (C_S - C_R)\beta \right] dt + \int_{t_a}^{t_d} RC_S \frac{d^2q}{dt^2} dt = A + 0 = A \quad (3-41)$$

式中， $A$  为图 3-35 中  $abcd$  所围的面积，亦即图 3-36 中  $abcdea$  所围的面积。

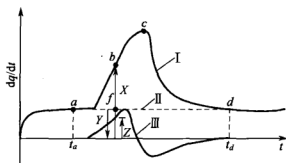


图 3-35 试样吸热时的 DSC 曲线的分析

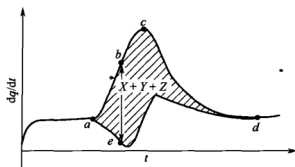


图 3-36 有背景线的 DSC 曲线

必须指出：试样在吸热（或放热）过程中，例如在  $b$  点时， $a\Delta H$ （部分面积或部分焓变值）应为图 3-36 中  $abea$  所围的面积，而不应是图 3-35 中  $abfa$  所围的面积。这在用 DSC 仪器测定动力学数据时应该注意的。同理在用 DTA 仪器测定动力学数据时也应该考虑到背景线。

DSC 曲线的纵坐标可以用  $dq/dt$  来表示，也可以用  $d\Delta H/dt$  或  $dh/dt$  来表示，其量纲为  $mJ/s$  或  $mW$ 。

### 3.3.5 热阻对 DTA 和 DSC 曲线的影响

如果一定质量的试样钢在熔融吸热时，其 DTA 和功率补偿式 DSC 曲线分别如图 3-37(a) 和图 3-37(b) 所示。

若增大 DTA 仪器的热源到试样（或参比物）的热阻  $R$ ，则根据式(3-26)：

$$\Delta H = A/R$$

可知，峰面积  $A$  将增大。若  $R$  小，则  $A$  小。如图 3-38(a)



所示。

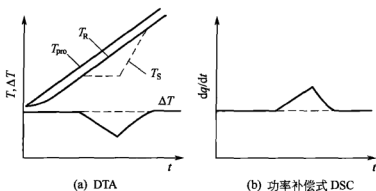


图 3-37 试样在熔融吸热时的曲线

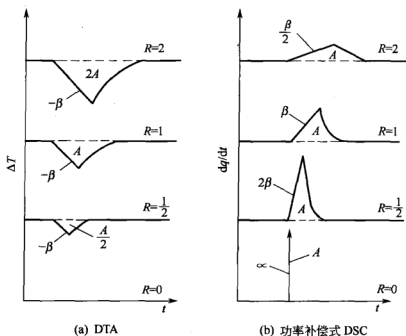


图 3-38 热阻对峰面积和峰形的影响

从图 3-38(a) 中可见, DTA 曲线在吸热出峰时的斜率为:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{d(T_s - T_R)}{dt} = -\frac{dT_R}{dt} = -\beta \quad (3-42)$$

式中,  $\beta$  为升温速率。

从式(3-42)中可见, 吸热出峰时的斜率与热阻  $R$  无关。故图 3-38(a) 中不同热阻  $R$  时, 出峰斜率不变。

若增大 DSC 仪器的两个补偿加热丝到试样（或参比物）的热阻  $R$ ，则根据式(3-41)：

$$\Delta H = A$$

可知，DSC 峰面积  $A$  与热阻  $R$  无关，如图 3-38(b) 所示。

对式(3-39)进行一次微分，得：

$$\frac{d^2q}{dt^2} = -\frac{1}{R} \frac{d\Delta T}{dt} = \frac{\beta}{R} \quad (3-43)$$

式(3-43) 等式左边即是 DSC 曲线在吸热出峰时的斜率。可见，热阻  $R$  越小，则吸热出峰时的斜率越大。

从上可知：在 DTA 仪器中，由于峰面积  $A$  正比于热阻  $R$ ，而  $R$  是依赖于温度，出峰温度越高， $R$  越小，峰面积越小。而 DSC 曲线的峰面积是  $\Delta H$  的直接度量，与热阻  $R$  无关。因此，在能量校正时，不需要具体的仪器常数，也就是说，在面积与热量的换算校正中，只要进行单点校正，就能应用于整个温度范围。

在 DTA 仪器中热阻  $R$  以大为宜，峰形明显。在 DSC 仪器中， $R$  以小为宜，峰形明显。

### 3.4 调制式差示扫描量热仪

调制式差示扫描量热仪 (modulated DSC) 简称 MDSC，它是在线性加热外，另外再重叠一个正弦振荡方式加热，如图 3-39 所示。当以缓慢线性加热时，可得到高的分辨率，而正弦波振荡方式加热时造成了瞬间的剧烈温度变化，故有较佳的灵敏度，因而改进了传统 DSC 不能同时具备高灵敏度和高分辨率的不足。

然后再配合傅里叶变换方法可将总热流分解成可逆成分和不可逆成分，因而可将许多重叠的转变分开，对材料结构及特性做进一步的了解。

调制式 DSC 也有人称之为温度调幅式 DSC，甚至有人称它为傅里叶变换式 DSC，它是由美国 TA 仪器公司和 ICI 涂料公司合作开发的，利用已有的 DSC 硬件，只修改温度控制及分析软件。

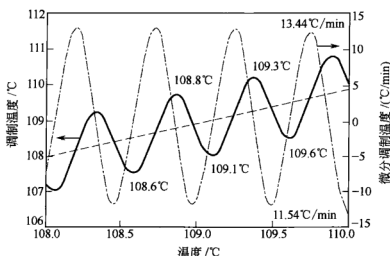


图 3-39 线性叠加正弦波的升温

1992 年美国 TA 仪器公司正式推出 MDSC 技术，并申请了八项专利。在 2001 年推出了革新性 Q 系列 DSC (Q1000、Q100、Q10) 产品，配备了专利 Tzero (温度零) 技术。

相继美国 Perkin-Elmer 公司推出了类似的 MDSC，它是在 Diamond DSC 上实现分步扫描 (step-scan) 调制温度技术。该技术施行一系列短区间的加热、恒温、再加热、再恒温步骤，不用正弦波升温，故没有畸变，也不用复杂的傅里叶变换，在使用分步扫描 DSC 时得到两个信号。热力学  $C_p$  信号代表试料的可逆部分；等温信号代表试样的动力学不可逆部分。

现在举一个典型试样，以聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 为例，说明传统 DSC 曲线与 MDSC 的区别。图 3-40 为 PET 的传统 DSC 曲线，在升温到 81.8°C 时，DSC 基线向吸热方向偏移，即发生玻璃化转变，到 87.0°C 时基线又开始平直。当升温到 140°C 左右时，基线向放热方向出峰，峰顶为 164.3°C。到 200°C 时峰结束，这个峰是重结晶峰。从峰面积中求出结晶放热时的焓变为 -32.5 J/g。结晶峰的外延起始温度为 149.0°C。升温到 210°C 时基线又向吸热方向出峰，峰顶温度为 251.4°C。到 265°C 时吸热峰结束，此峰为熔融峰，求得熔融吸热时的焓变  $\Delta H$  为 33.1 J/g。

图 3-41 为 PET 的 MDSC 曲线，经过傅里叶变换后，可将总热

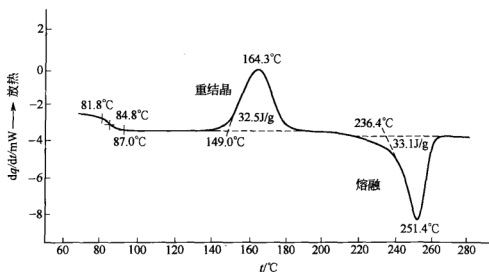


图 3-40 聚对苯二甲酸乙二酯的 DSC 曲线  
试样量 5.63mg; 升温速率  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 氮气流量  $50 \text{ mL}/\text{min}$

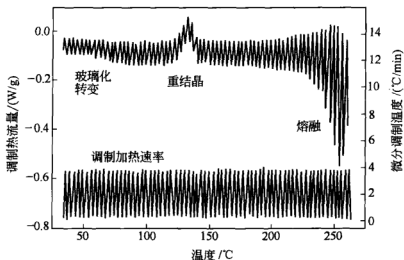


图 3-41 PET 的 MDSC 曲线

流分解为可逆成分和不可逆成分，如图 3-42 所示。最上面一条为不可逆部分的曲线，中间一条为全部 MDSC 曲线，最下面一条为可逆部分的曲线。从这三条曲线中可以看出：曲线第一部分台阶的变化是玻璃化转变，是可逆的（忽略熔松弛部分）。第二部分是重结晶放热峰，是不可逆的。第三部分是熔融峰，其中有可逆部分和不可

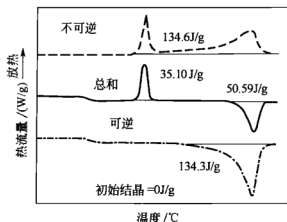


图 3-42 PET 分离的 MDSC 曲线

逆部分两项的贡献，这是因为在熔融过程中同时有结晶的生成所引起的不可逆部分，所以 MDSC 上可逆热流的开始熔融温度要比总热流上的开始熔融温度低，这代表在此温度下，已有些不完全结晶开始熔融。而在传统 DSC 上因可逆和不可逆的相互抵消，延迟了开始熔融温度。

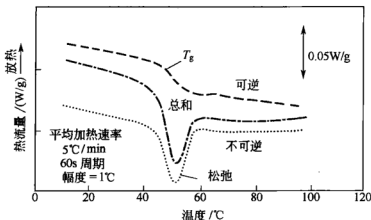


图 3-43 环氧树脂分离的 MDSC 的曲线

另一个例子是环氧树脂，在传统 DSC 上玻璃化转变温度  $T_g$  附近有时会重叠一个熔缓和现象，这样会造成对  $T_g$  检测的难度，更无法对熔松弛所伴随的能量做定量计算。而在 MDSC 上因玻璃化转变是可逆的，而熔松弛现象是不可逆的，故可以将它们分离出来，而得到比较清楚的玻璃化转变温度  $T_g$ ，并可以定量计算出伴

随焓松弛的能量变化,如图 3-43 所示为平均升温速率为  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周期为 60s、温度幅度为  $1^{\circ}\text{C}$  时的环氧树脂的 MDSC 的分离曲线。

瑞士 Mettler Toledo 公司开发了一种称作 TOPEM 的多频温度调制差示扫描量热技术,TOPEM 技术的基本概念是在恒温或线性升温基础上叠加一系列不同持续长度的脉冲温度,故又称为随机脉冲温度调制技术。这样做的好处在于在一次实验中就能测定准稳态比热容和宽频范围的频率依赖的复合比热容(实部和虚部比热容)。而且,从测试的数据中直接测定显热流和潜热流,直接对应于可逆热流和不可逆热流。而 MDSC 所得到的可逆热流和不可逆热流,实际上是从测得的总热流减去可逆热流,得到不可逆热流。但实际上这不能简单地用代数相减得到的。因为有温度正弦分量的作用,产生在试样上的有热流滞后现象,就有同相位分量热流和垂直相位分量热流,也就是说应该用矢量运算。

### 3.5 热机械分析仪

热机械分析技术是在程序温度控制下(等速升温、降温、恒温或循环温度),测量物质在受非振荡性的负荷(如恒定负荷)时所产生的形变随温度变化的一种技术,简称 TMA。美国材料试验学会已把它作为测试塑料的工具之一。

由于各种物质随温度的变化,其力学性能相应地发生变化。因此,热机械分析对研究和测量材料的应用温度范围、加工条件、力学性能等都具有十分重要的意义。热机械分析虽然涉及的材料对象非常广泛,包括金属、陶瓷、无机、有机等材料,但用它来研究高分子材料的玻璃化温度  $T_g$ 、流动温度  $T_f$ 、转变点、杨氏模量、应力松弛等更具有特殊的意义。

高分子的结构是决定力学性能的基础,由于结构的不同,高聚物的力学性能和状态在同一温度条件下会有差别。但是这些性能是通过分子运动体现出来的。高聚物是由大小不同的长链分子以各种方式聚集在一起构成的。因此它与小分子不同,具有多重性的结构运动单元,它们的运动需要克服一定的位垒,需要一定的温度和时间,这个时间要比小分子(约  $10^{-9}\text{s}$ )长得多。温度和外界应力有助

于克服这种位垒。因此，这种材料的力学性能更为突出，既依赖于温度，又依赖于时间。

随着研究高聚物分子运动实验技术的发展，发现高聚物在玻璃态时的分子运动也是极其多样的，亦即在低温时，高聚物是一种坚硬像玻璃一样的玻璃态固体。这时，没有大尺寸的分子运动发生。但是高聚物分子链中链角的畸变和原子或基团的极小位移发生了弹性形变，这时的杨氏模量约为  $10^{10} \sim 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  ( $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$ )。

高聚物在  $T_g$  以下时，由于链段运动被冻结，此时高聚物的热膨胀机构主要是克服分子间的次价力，因此膨胀系数很小，当温度升高到  $T_g$  以上时，链段开始运动，同时由于分子链本身链段的扩散运动也发生膨胀，这时膨胀系数较大，在  $T_g$  点前后就发生热膨胀曲线斜率的转折，如图 3-44 所示。两个转折线的外推交点所对应的温度即为  $T_g$ 。热机械分析仪上所求得的  $T_g$  要比在 DTA 或 DSC 仪上求得的  $T_g$  更为明显。

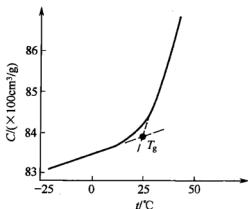


图 3-44 聚乙酸乙烯酯的比容-温度曲线

热机械分析仪是在膨胀仪的基础上发展起来的，它不仅可以代替膨胀仪，而且与膨胀仪相比，具有如下的特点。

(1) 可以改变试样中所受负荷的大小 使用热机械分析仪所测得物质的热形变曲线，因所受负荷大小而异，故负荷大小就成为一个参数，若使该负荷大小与物质实际使用状态相近，这种热形变曲线就可能更有价值。此外，改变负荷大小可以使热形变曲线更明朗化。

(2) 备有各种不同的探头 一般热机械分析仪配有线膨胀、体膨胀、压缩、延伸、针入（即穿透）和弯曲等不同形式的探头。它可以用来测定各种材料的膨胀系数、杨氏模量、软化点、收缩率、熔点、蠕变和应力松弛等。从而确定这些材料的玻璃化温度  $T_g$ 、流动温度  $T_f$ 、形态转变点、烧结过程和各种材料的热力学性能等。

### 3.5.1 热机械分析仪的种类

热机械分析仪按机械结构形式不同可以分为天平式和直筒式两种。

#### 3.5.1.1 天平式热机械分析仪

(1) 下皿天平式 图 3-45 示出了下皿天平式热机械分析仪的机械结构示意。

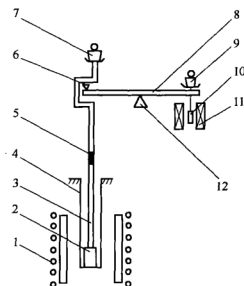


图 3-45 下皿天平式热机械分析仪

- 1—加热线；2—试样；3—探头；4—外套管；5—接头；  
6—边刀；7—加压砝码；8—横梁；9—拉伸砝码；  
10—磁心；11—差动变压器；12—中刀

探头和外套管等可用石英、氧化铝瓷或钨等材料制成。由于石英膨胀系数小，故常被采用，但它只适用于  $1000^{\circ}\text{C}$  以下的热机械分析仪。氧化铝瓷的膨胀系数比石英大，而且因质而异，不能在生



产时控制好,但使用温度高,约  $1700^{\circ}\text{C}$ 。钨的膨胀系数稳定,在石英和氧化铝瓷之间,适用于高温或超高温,约  $2500^{\circ}\text{C}$ ,但必须在真空或高纯惰性保护气体中工作。

差动变压器的作用是把位移信号转变为电压,其磁心常用铁镍合金、铁氧体,因为它们导磁率高,涡流和磁滞损耗小。差动变压器至少有三个线圈,中间线圈用以施加  $500\text{Hz}\sim 10\text{kHz}$  的交流电压,两端的两个次级线圈反极性串接,其电压与位移成正比。

加压砝码用以改变试样加压时预应力的大小。拉伸砝码用以改变试样拉伸时预应力的大小。

(2) 上皿天平式 图 3-46 示出了上皿式差动天平热机械分析仪的机械结构示意。由于试样和炉子都在天平之上,所以炉子热量对天平的影响较小。参比物可以选用石英、氧化铝或钨等膨胀系数很小的材料,也可以选用与试样相类似、用以与试样相比较的材料。

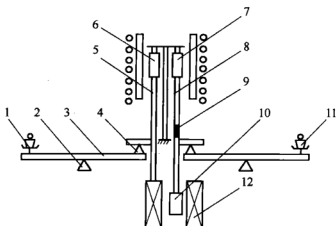


图 3-46 上皿式差动天平热机械分析仪

1, 11—加压砝码; 2, 4—刀口; 3—横梁; 5, 8—探头; 6—参比物;  
7—试样; 9—接头; 10—磁心; 12—差动变压器

### 3.5.1.2 直筒式热机械分析仪

直筒式热机械分析仪也有上皿式和下皿式,这里以下皿式为例,可分成弹簧型、磁力型和浮子型三种。下皿式的优点是装样方便,因为试样位置与台子高度接近。此外,它不像天平式那样在发生位移运动时带有微小的转动。

(1) 弹簧型 图 3-47 示出弹簧型直筒式热机械分析仪的机械

结构示意图。弹簧的作用是把探头等运动部分托起，然后调节砝码大小，使探头与试样之间保持无压力下膨胀。也可以调节砝码的大小，使试样在有预应力下加热。

其他部分与天平式相同。

(2) 磁力型 图 3-48 为磁力型直筒式热机械分析仪的机械结构示意图。这里的磁拉力线圈和磁钢代替了图 3-47 中的砝码和弹簧。如果在磁拉力线圈中通以某一方向的直流电时，则它产生的磁场与磁钢作用而形成一个向上的力，相当于图 3-47 中弹簧的力，将整个探头等运动部分托起。若要对试样施加预应力时，只需将磁拉力线圈反向通以直流电即可。这个方法要求所通的直流电流非常稳定。

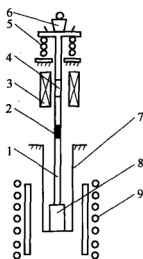


图 3-47 弹簧型直筒式  
热机械分析仪

1—探头；2—接头；3—差动变压器；4—磁心；5—弹簧；6—砝码；7—外套管；8—试样；9—加热丝

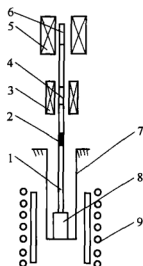


图 3-48 磁力型直筒式  
热机械分析仪

1—磁拉力线圈；2—磁钢；3—差动变压器；4—磁心；5—探头；6—接头；7—外套管；8—试样；9—加热丝

(3) 浮子型 图 3-49 为浮子型直筒式热机械分析仪的机械结构示意图。

这里的浮子和悬浮液代替了图 3-47 中的弹簧。浮子产生一个向上的浮力以克服探头等运动部分的重力。浮子一般采用密度远小

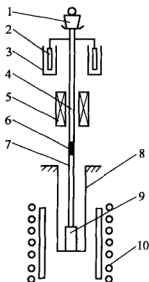


图 3-49 浮子型直筒式热机械分析仪

- 1—砝码；2—浮子；3—悬浮液；  
4—磁心；5—差动变压器；  
6—接头；7—探头；8—外套管；  
9—试样；10—加热丝

于水的聚合物，而悬浮液采用密度远大于水的氟氯硅油。这样所产生的浮力大。

### 3.5.2 热机械分析仪的工作原理

典型热机械分析仪的框图如图 3-50 所示，其主机结构如图 3-51 所示。热机械分析仪主要由温度控制系统和位移检测系统所构成。当试样在加热过程中发生形变时，由差动变压器检测位移转变为电压信号，经相敏放大器、有源滤波器、电压放大器、A/D 转换器后，送到计算机去。通常还把  $\Delta L$  形变信号经过一次微分 ( $d\Delta L/dt$ ) 后也送到计算机去。与此同时还有  $T$  温度信号送到计算机去。由显示器显示出  $\Delta L$ 、 $d\Delta L/dt$  随时间（或温度）变化的曲线。通过计算机作数据处理后，显示并打印出试样的膨胀系数和玻璃化转变温度  $T_g$  等结果。

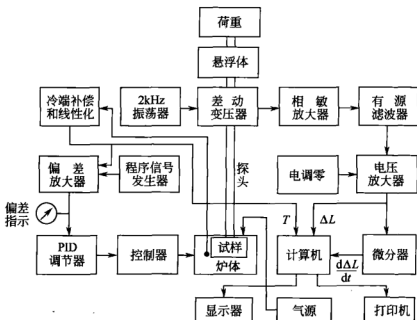


图 3-50 典型热机械分析仪的框图

### 3.5.3 炉体

低温炉体的示意如图 3-51 的下半部分所示, 由匀热块、冷剂、加热丝和隔热器等组成。加热丝电源用电缆插头与主体左上角的

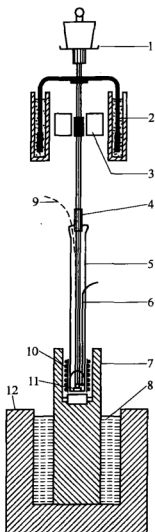


图 3-51 浮子型热机械分

析仪主体

1—砝码盘; 2—悬浮体; 3—差动  
变压器; 4—探头连接器; 5—外  
套管; 6—铠装热电偶; 7—匀热  
块; 8—冷剂; 9—充气口; 10—加  
热丝; 11—试样; 12—隔热器

电缆座连接。铠装热电偶从石英外套管内插入, 一直插到试样附近。冷剂可以采用干冰或液氮, 它们使炉子中心温度分别达到  $-60^{\circ}\text{C}$  或  $-150^{\circ}\text{C}$ 。低温炉的最高温度为  $350^{\circ}\text{C}$ 。

中温炉体的示意如图 3-52 所示, 由中温炉心架、冷却水夹套、热反射板、冷却水管和炉台座等部分组成。

中温炉心架由铂外罩、加热丝、炉管、瓷珠、连接丝、炉杆、插头外罩、插头和冷却哈夫圈等所组成, 如图 3-53 所示。

炉子调节结构由炉子升降托板、升降定位板、定位板、轴位螺钉和拉簧、调节圈、顶块和中心调节螺丝等组成。炉子升降托板和主机内的导套支架相连, 通过导套和导柱上下滑动, 使炉子上下移动。炉子的定位是靠炉子的自重升降定位板搁在紧固在主体的定位板上。要使炉子下降, 只要将升降定位板向外拉, 使升降定位板脱离定位板, 炉子缓慢下降到

底部。  
炉体的中心调节是由安装在调节圈上的三只互成  $120^{\circ}$  角的中心调节螺钉和顶块来完成的, 只要旋动三只调节螺钉, 推动顶块, 将炉体紧固 (中温炉)。低温炉则由三只调节螺钉直

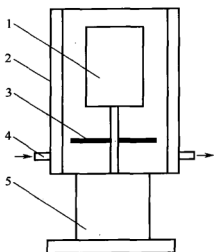


图 3-52 中温炉体

- 1—中温炉心架；2—冷却水夹套；  
3—热反射板；4—冷却水管；  
5—炉台座

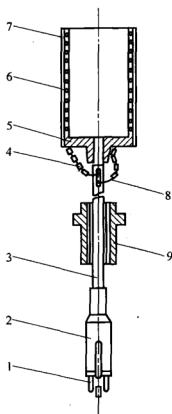


图 3-53 中温炉心架

- 1—插头；2—插头外罩；3—炉杆；4—瓷珠；5—炉管；6—加热线；7—铂外罩；  
8—连接丝；9—冷却哈夫圈

接将炉体定位。

必须指出，在高灵敏度位移挡，测量试样的热形变时，必须通以气氛。通气氛的目的，一方面使试样处于保护气氛或所需要的反应气氛下，另一方面它使石英探头以上部件处于气氛的冷却之下，否则，加热温度也略微对石英探头以上的部件引起微小的膨胀，温度越高，影响越大。

### 3.5.4 几种探头及其应用

通常热机械分析仪备有线膨胀（包括压缩）探头、延伸探头、弯曲探头、针入（或称穿透）探头和体膨胀探头等，各种探头有着不同的应用。

常用的探头材料有铝合金、石英、氧化铝等，铝合金加工方便，但不能在 600℃ 以上工作。石英探头的优点是膨胀系数很低，测试精度高，可在 1100℃ 温度下工作，但加工麻烦、加工精度差。氧化铝能耐高温，可在 1500℃ 温度下工作。

以下以石英探头和外套管为例说明各种形状探头的应用。

### 3.5.4.1 线膨胀探头

图 3-54 示出了线膨胀探头，通常探头材料与外套管材料相同，都是由石英制成，它的膨胀系数很小。外套管固定在支架上。当升温时试样的膨胀推动探头向上移动，探头的尺寸一般与试样直径差不多。探头与试样接触，但试样上的压力可以由施加负荷的大小得以调节。如果在测量试样的线膨胀系数时，试样上的压力近于零，但在测量压缩（即试样内具有预应力）时的温度-形变曲线，需在砝码盘上加以适当的砝码。

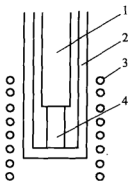


图 3-54 线膨胀探头

1—探头；2—外套管；  
3—加热丝；4—试样

应该指出，所记录的探头伸长量  $\Delta l$  不能直接当成试样的真实线膨胀量  $\Delta l_s$ ，因为与试样等长的一段石英外套管也会受热膨胀。考虑到上述因素，则所记录的线膨胀量为：

$$\Delta l = \Delta l_s - \alpha_r l_s \Delta T + C_1 \Delta T \quad (3-44)$$

式中， $\Delta l_s$  为试样的真料线膨胀量； $\alpha_r$  为石英的线膨胀系数； $l_s$  为试样长度； $\Delta T$  为温度升高值； $C_1$  为仪器的修正系数（线膨胀）。

试样的线膨胀系数为：

$$\alpha_s = \frac{\Delta l_s}{l_s \Delta T} = \frac{\Delta l}{l_s \Delta T} + \alpha_r - \frac{C_1}{l_s} \quad (3-45)$$

为了提高测量精度，要求  $\alpha_r$  和  $C_1$  越小越好，且其值与温度无关更好。

在一般情况下，可把  $C_1$  视为零。如果测量的试样长度很小，仪器的修正系数  $C_1$  较大时，则可以做一次空白试验，即在不加试样的情况下，进行升温测试，就可记录出修正曲线，根据修正曲线

和膨胀量程，即可算出各温度点的  $C_1$  值。优良的热机械分析仪，其基线为一水平的直线，即  $C_1 = 0$ 。

$\alpha_r$  值可以查表得到。表 3-1 为石英的膨胀系数值。表 3-2 为其他材料的膨胀系数。

表 3-1 石英 (99.9%纯度) 的膨胀系数

温 度/℃	从 20℃ 开始的平均 膨胀量/( $\mu\text{m}/\text{mm}$ )	膨胀系数 /( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )
20	0.000	5.1
100	0.041	5.9
200	0.100	6.2
300	0.162	6.3
400	0.225	6.4
500	0.286	6.0
600	0.346	6.0
700	0.404	5.8
800	0.460	5.6
900	0.515	5.5
1000	0.569	5.4

表 3-2 一些物质在 20℃ 时的膨胀系数

物 质	膨胀系数/( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	物 质	膨胀系数/( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )
高纯石英	0.51	紫铜	21
石英玻璃	3.0	黄铜	19
金刚石	1.2	尼龙 6	99
石墨	7.9	聚乙烯	150
钨	5.0	环氧树脂	150
铁	12	镍	13

聚甲基丙烯酸甲酯采用膨胀探头的温度-形变曲线如图 3-55 所示。由温度-形变曲线的转折处作两条直线延伸的交点，在低温处为玻璃化温度  $T_g$ ，高温处为流动温度  $T_f$ 。

由于各种物质在不同温度下产生不同程度的膨胀和收缩，尤其高聚物的膨胀系数较大，且存在多种转变，使膨胀系数变化也很大，因此研究和测定这种材料的膨胀系数，考虑尺寸稳定性还是十分必要的。反过来，也可以利用不同温度下膨胀系数的变

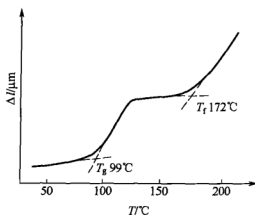


图 3-55 聚甲基丙烯酸甲酯的温度-形变曲线

化，研究高聚物材料的相变和取向情况、复合材料的组分以及复合材料本身的膨胀系数。由于高聚物的膨胀系数比其填料大得多，膨胀系数的这种不匹配性，会产生重大影响。第一，当材料从熔体或固化温度急冷到室温，由于填料和基体的膨胀系数不同，收缩程度就不一样，将使高聚物基体对填料在径向上产生热压缩应力，而基体在径向上产生热拉伸应力，这使近填料表面形成一层在性质上与高分子本体不同的高分子层，这层高分子的链段运动受到影响，使整体材料的转变温度及其他物理化学性质发生变化。第二，这些热应力使这层高分子的应力-应变曲线处于非线性虎克弹性范围内。虽然，从总体上看，复合材料的模量提高了，但比预料的要低。随着温度的增加，热应力逐渐被消除，复合材料模量  $E_c$  和基体模量  $E_m$  的比值逐步增加。第三，这些热应力会产生裂纹，从而降低复合材料的强度。第四，加了硬质填料后，纯基体的膨胀系数可以大为下降，所以有利于材料的尺寸稳定性。

图 3-56 示出了聚苯乙烯的线膨胀曲线，从中可以求出其玻璃化温度  $T_g$ 。图 3-57 示出聚乙烯的结果，高密度聚乙烯在  $100^\circ\text{C}$  时出现熔融，而低密度聚乙烯在  $50\sim 80^\circ\text{C}$  范围内显示出收缩现象，说明在此区域内有结晶产生，过后才熔化。

图 3-58 示出了印刷电路板用的环氧树脂的线膨胀曲线及其微分曲线。从中可以求出线膨胀系数  $\alpha$  和玻璃化转变温度  $T_g$ 。



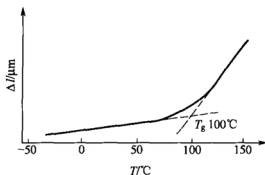


图 3-56 聚苯乙烯的线膨胀曲线

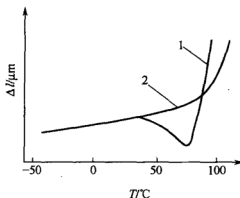


图 3-57 聚乙烯的线膨胀曲线

1—低密度；2—高密度

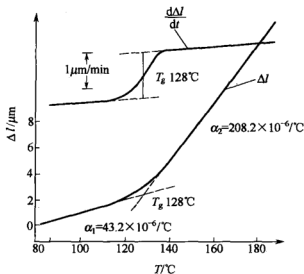


图 3-58 环氧树脂的线膨胀曲线及其微分曲线

(零负荷, 10°C/min, 试样高 1.44mm)

### 3.5.4.2 体膨胀探头

图 3-59 示出了体膨胀探头。在做体膨胀测定时, 先将试样放在活塞缸内, 在缸内充满惰性液体, 要求惰性液体的化学性质稳定、黏度大、体膨胀系数小, 然后排除气泡, 装上活塞柱。把它放在外套管底座上。在活塞柱的顶部安放线膨胀用的探头。调节膨胀探头顶上的荷重, 使膨胀探头刚好与活塞柱相接触, 但几乎在无压力下接触。

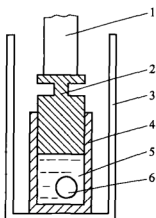


图 3-59 体膨胀探头

- 1—膨胀探头; 2—活塞柱;  
3—外套管; 4—活塞缸;  
5—惰性液体; 6—试样

这种体膨胀探头可以测量固体的, 也可以测液体的体膨胀系数, 特别是各相异性的物质更为适宜。所记录的体膨胀量为:

$$\Delta V = \Delta V_s + \gamma_r V_r \Delta T + C_v \Delta T \quad (3-46)$$

式中,  $\Delta V_s$  为试样的真实体膨胀量;  $\gamma_r$  为惰性液体的体膨胀系数;  $V_r$  为惰性液体的体积;  $\Delta T$  为温度升高值;  $C_v$  为仪器的修正系数。

试样的体积膨胀系数为:

$$\gamma_s = \frac{\Delta V_s}{V_s \Delta T} = \frac{\Delta V}{V_s \Delta T} - \gamma_r \frac{V_r}{V_s} - \frac{C_v}{V_s} \quad (3-47)$$

一般情况下,  $C_v$  值很小, 可以忽略, 若要做高精度试验时, 也要像求线膨胀的仪器修正系数一样, 做一次空白试验, 从记录的温度-形变曲线中求得修正系数  $C_v$  值。

$\gamma_r$  值一般也是温度的函数, 故也需要实测得到,  $V_r$  和  $V_s$  可以从测量某体积中获得。

利用测定体膨胀系数的方法也同样可以推断出试样的相变和取向情况。

图 3-60 示出天然橡胶的体膨胀曲线。玻璃化温度  $T_g$  为  $-70^\circ\text{C}$ , 结晶高聚物的熔点  $T_m$  为  $10^\circ\text{C}$ 。

### 3.5.4.3 针入度探头

针入度探头的典型应用是测定维卡氏软化温度。这种探头与试

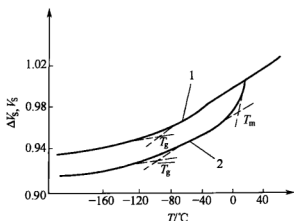


图 3-60 天然橡胶的体膨胀曲线

1—非晶态高聚物；2—结晶高聚物

样接触的一端不是平面状的，而是用直径为 1mm 的圆头针状的探头，其他部分与图 3-54 相同。在探头顶上，施加 1kg 的负荷，升温速率为  $(50 \pm 5)^\circ\text{C}/\text{h}$  或  $(120 \pm 12)^\circ\text{C}/\text{h}$ 。当针入探头到试样深度 1mm 时的温度，定义为软化温度。这样测量的软化温度同时也与试样随温度的模量变化（下降）有关。对于低分子无定形未交联的高聚物来说，针入是由于在  $T_g$  以上黏性流动引起的。由于针入到试样深度为 1mm，材料必须相当软才行。因此维卡氏软化温度的测定结果一般比其他实验测定的结果高得多。这种方法不适用于乙基纤维素、非硬质聚氯乙烯或其他维卡氏软化温度范围较宽的材料。

必须指出，这种实验，由于方法、条件、升温速率和加载负荷量等不同，其结果也会有较大的差别。因此，此法是在规定条件下的试验。得到的数据结果，必须加以注明，以便参考。

图 3-61 示出了聚酯/聚酰胺-聚酰亚胺在荷重 5g、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$  等速升温下，用针入度探头所得到的温度-形变曲线，其中  $T_{g1} = 167^\circ\text{C}$ ， $T_{g2} = 265^\circ\text{C}$ ， $T'_{g1} = 135^\circ\text{C}$ ， $T'_{g2} = 242^\circ\text{C}$ ，从中可以很方便地区别它们质量的优劣。

针入度探头的方法也适用于测定牛顿黏性物质的黏度，但无需等速升温，只要使试样保持在某一恒定温度就可以了。如果试样的侧面作用力远小于探头作用力的话，则：

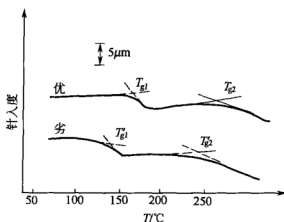


图 3-61 聚酯/聚酰胺-聚酰亚胺的针入度曲线

$$W = K\eta\Delta l \frac{d\Delta l}{dt} \quad (3-48)$$

式中,  $W$  为荷重;  $K$  为与针入度探头尺寸有关的常数;  $\eta$  为黏度;  $\Delta l$  为形变量 (这里也可称为针入度);  $t$  为时间。

等式两边对时间的积分, 再代入初始条件  $t=0$ ,  $\Delta l=0$ , 得:

$$\eta = 2Wt / [K(\Delta l)^2] \quad (3-49)$$

当荷重从零突增到  $W$  时, 测得针入度探头在固定时间  $t$  的针入度  $\Delta l$ , 从式(3-49)中即可求得黏度  $\eta$ 。

#### 3.5.4.4 延伸探头

图 3-62 示出延伸探头, 适用于测量纤维状或薄膜状的试样。将薄膜状试样放在专用夹具上, 装置上、下夹头, 并在室温下具有固定的规定长度。然后, 将装有夹头的试样放在内、外套管之间。外套管固定在主机架上, 内套管上端施加荷重, 测定试样在等速升温下的温度-形变曲线。由于试样随着温度的增加, 模量有所下降, 并且产生膨胀, 因此曲线开始部分有所增加, 当温度升高到接近试样的软化温度, 分子链段开始运动时, 模量急剧下降, 形变大大增加, 曲线出现拐点。因此, 采用

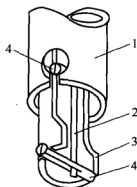


图 3-62 装有试样的延伸探头

- 1—延伸的石英外套管;
- 2—试样; 3—延伸的石英探头; 4—试样夹

此法也可以测定软化温度，如图 3-63 所示。软化温度的定义是形变达到 2% 时所对应的温度。图 3-63 的升温速率为  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

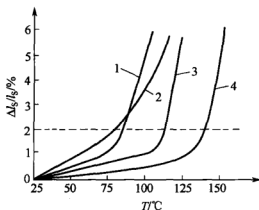


图 3-63 用延伸探头测量的温度-形变曲线

1—硬质聚氯乙烯 (3.46bar); 2—低密度聚乙烯 (3.46bar);

3—苯乙烯-丙烯共聚物 (1.73bar); 4—增塑醋酸纤维素 (1.73bar);

1bar =  $10^5$  Pa

如果试样有取向，当试样的形变在开始急增之前会产生收缩。

①若延伸形变先达到 2% 时，仍按原定义定出软化温度，如图 3-63 中的曲线 1 和 2。②若试样先收缩后延伸，既要定出 2% 收缩的热形

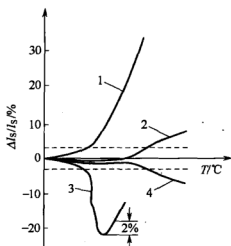


图 3-64 不同类型的热塑性塑料的  
温度-形变曲线 (延伸探头)

1—低软化温度延伸; 2—高软化温度延伸;

3—先收缩后延伸; 4—收缩后无延伸

变温度, 同时也要定出 2% 的延伸热形变温度, 即软化温度。不过不是从 0 的形变算起, 而是从最大收缩以后算起形变 2% 时所对应的温度, 如图 3-64 中的曲线 3 和 4 与虚线 2% 的交点所对应的温度。

由此看出, 使用延伸探头作为研究取向试样不同预应力作用的形变情况。同时也能做热应力回复(热收缩)实验, 即先将试样冷拉到一定的延伸比, 观察不同温度下试样的收缩情况, 图 3-65 示出芳香聚酰胺-聚酰亚胺薄膜不同拉伸比的热收缩曲线。

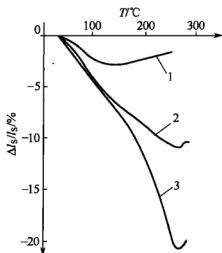


图 3-65 芳香聚酰胺-聚酰亚胺薄膜的热收缩曲线  
1—低预应力; 2—中预应力; 3—高预应力

图 3-66 示出尼龙纤维的延伸曲线, 在 60~100℃ 时为潮气蒸

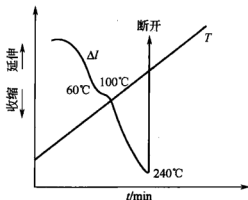


图 3-66 尼龙纤维的延伸曲线  
(负荷 1g, 10℃/min 加热, 试样长 10mm)

发，发生收缩，到 240℃ 时拉断。

用延伸探头也可以测定某些材料的模量。例如，将 0.4mm 直径的聚甲醛，在 RJY-1 型热机械分析仪配有的专用夹模具上，夹成 10mm 定长后，放在图 3-62 的延伸石英外套管和延伸石英探头之间，恒温在某一温度下，采用加减荷重的方法，进行模量测定。图 3-67 为聚甲醛恒温在 50℃ 时的荷重-延伸曲线，从中可求出聚甲醛在 50℃ 时的模量。表 3-3 列出了荷重与模量的关系。

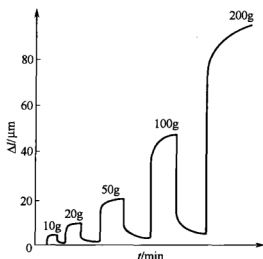


图 3-67 聚甲醛在 50℃ 时的荷重-延伸曲线

表 3-3 聚甲醛的荷重与模量关系

聚甲醛直径为 0.4mm, 恒温 50℃				
荷重/g	应力/bar <sup>①</sup>	延伸/μm	应变/×10 <sup>3</sup>	模量/×10 <sup>4</sup> bar
10	7.96	4.1	0.41	1.94
20	15.92	8.2	0.82	1.94
50	39.80	20.5	2.05	1.94
100	79.60	41.5	4.15	1.92
200	159.20	87.0	8.70	1.83

① 1bar=10<sup>5</sup>Pa。

从表 3-3 中可见，荷重小时，模量与应力无关。在荷重较大时，模量随荷重的增大而减小。这与聚合物拉伸理论是相符的。

#### 3.5.4.5 弯曲探头

图 3-68 示出了弯曲探头。它是将矩形试样在中心处施加负荷进行弯曲的实验。

测量塑料在荷重下的弯曲偏离温度是一个很有用的标准数据，

参见美国材料试验协会 ASTM D648, 图 3-69 示出 4 种高分子材料的温度-弯曲偏离曲线, 试样都在剪切应力为 264psi (1psi = 6894.76Pa)、升温速率为 5°C/min 下得到的。当试样弯曲偏离到 0.01in (1in = 2.54cm) 时所对应的温度即为弯曲偏离温度, 从图 3-69 中可见, 聚碳酸酯弯曲偏离温度  $T_4$  最高, 几乎接近于它的玻璃化温度  $T_g$ , 它的偏离曲线是迅速下降的。而高密度和 low 密度聚乙烯的偏离曲线是由于其熔化而逐渐偏离的, 其弯曲偏离温度  $T_3$  和  $T_2$  分别为 108°C 和 70°C。耐温最低的是聚氯乙烯, 它的偏离曲线也是迅速下降的, 偏离温度  $T_1$  为 63°C, 接近其玻璃化温度  $T_g$ 。

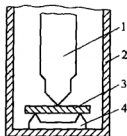


图 3-68 弯曲探头

1—探头；2—外套管；  
3—试样；4—支座

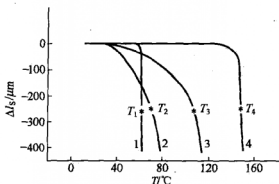


图 3-69 4 种高分子材料的温度-弯曲偏离曲线

1—聚氯乙烯；2—低密度聚乙烯；3—高密度  
聚乙烯；4—聚碳酸酯

### 3.6 动态热机械分析仪

为了测量物质的动态力学性能, 可以在试样上施加一个固定温度、变化频率或固定频率、变化温度, 从而测量材料的模量和力学阻尼随频率或温度变化的一类方法, 统称为动态力学方法。根据高分子的时间-温度等效原理, 固定温度、升高频率或固定



频率、升高温度具有等效的作用。但实现前者要比实现后者困难得多，故后者被广泛应用。动态热机械分析仪就是根据后者原理制成的。

动态热机械分析仪（DMA）是在程序温度控制下测量物质在承受振荡性负荷（如正弦负荷）时模量和力学阻尼随温度变化的一种仪器。到 20 世纪 80 年代初，DMA 逐渐发展完善，加之采用电子计算机的自动数据处理方法，使用方便，操作简单。它在测量分子结构单元的运动，特别在低温时比其他分析方法更为灵敏，更为有用。

材料的应变速率不同时，其力学性能往往是不相同的，在一般情况下，随着应变速率的提高，材料的延伸率降低，屈服极限和强度极限提高。此外，材料的力学性能还与应变历史有关，材料的应变速率不同，所伴随的热和机械功不同，它们反过来又影响材料的力学性能和化学性能。所以，材料的动态响应研究具有自己的特点，与静态力学有着很大的区别，而且不同的动力学方法测量的结果往往不尽相同，这就需要操作人员的实验技巧，特别是安装试样的经验，以及标准试样的调校，并确定仪器的校正因子等，以及实验人员的分析能力。

动力学方法能测量试样的动态模量和内耗（力学阻尼），而内耗科学在金属高分子和生物体方面发展较为突出，它在钢铁、橡胶、合成纤维和涂料等方面应用很广，如测量钢铁中微量元素对其力学性能的影响。尤为突出的是对聚合物的固化、交联、结晶、玻璃化转变、热稳定性、聚合反应、老化等方面的应用研究。

聚合物内的分子运动是由分子的热能来实现的，而分子运动又受到内聚力的牵制。这些内聚力与聚合物的结构密切相关，如聚合物分子链的长短、分子链的几何形状、链段的柔顺性以及分子间的作用力等。随着温度的升高，各结构单元便产生热振动，温度愈高，振动愈烈，一旦振动动能超过了结构单元内旋转位垒值，该结构单元便开始运动，每个结构单元如侧基、链节、链段、整个分子链等的运动都有其特征频率，这种频率是由温度和结构单元的惯性矩所决定的。因此聚合物的转变又是指聚合物的某一结构单元，在

某一温度下，从一种运动形式过渡到另一种运动形式的体现，并伴有能量吸收。

在一定的温度范围内，可测得聚合物晶相和非晶相态的多个内耗峰，各存在其活化能  $\Delta E$ 。若以温度  $T$  为横坐标，内耗  $\Delta E$  为纵坐标作图，每个峰对应着一种结构单元的转变，如图 3-70 所示。可见聚合物除由玻璃态到高弹态以及晶态到非晶态的两种转变外，还存在着更精细的转变过程。如  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $T_{II}$ 、 $T_{cc}$  等的次级转变。

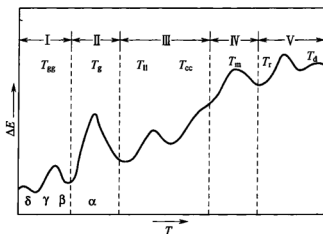


图 3-70 高分子的多重转变示意

图 3-70 中 I 区为玻-晶区，用  $T_{gg}$  表示；II 区为玻璃化转变区，用  $T_g$  表示；III 区为液液转变成晶形转变区，用  $T_{II}$  和  $T_{cc}$  表示；IV 区为熔融态区，用  $T_m$  表示；V 区为反应区，一种聚合物转变为另一种聚合物时称  $T_r$  反应，聚合物分解为碳时称为  $T_d$  反应。

动态热机械分析仪可分为下列几种类型。

(1) 自由衰减振动式 (free vibration) 典型的仪器为扭摆仪 (TPA) 和扭秤仪 (TBA)。

(2) 共振式 (resonance) 典型的仪器为振动笛仪和原 Du-Pont 公司早期生产的 DMA 等。

(3) 非共振的强迫振动式 (nonresonance forced-vibration) 近年来大多数厂商生产的 DMA 仪器都属于此种类型。如 Perkin-Elmer 公司的 Diamond DMA；TA 仪器公司的 Q 800 的 DMA；梅

特勒-托利多的 DMA/SDTA 861; 日本 Boldwin 公司的 DDV 动态黏弹仪等。

(4) 波传播式 (wave propagation) 如 Henry H. Mogan 公司的 PPM-5 动态模量测试仪; Brüel and Kjaev 公司生产的 3930 型复合模量测试仪等。

### 3.6.1 自由衰减振动式

扭摆仪测试装置如图 3-71(a) 所示, 试样的一端用夹具固定, 另一端夹在一个可以自由扭摆的惯性体上。启动惯性体使之摆动, 试样也随之扭摆起来。由于试样的内耗作用, 摆动的振幅也逐渐衰减, 衰减曲线如图 3-71(b) 所示。

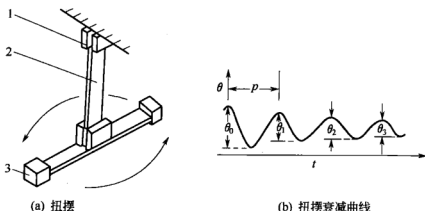


图 3-71 扭摆原理示意

1—夹头; 2—试样; 3—惯性体

根据扭摆性质, 从衰减曲线中, 求得试样的切变弹性储能模量  $G'$ 、对数减量  $\Delta$  和损耗角的正切  $\tan\delta$  (推导从略)。

$$G' = \frac{8\pi J l}{r^4 p^2} \quad (\text{圆柱形试样}) \quad (3-50)$$

$$G' = \frac{12\pi^2 J l}{\beta b c^3 p^2} \quad (\text{带状试样}) \quad (3-51)$$

$$\Delta = \ln \frac{\theta_0}{\theta_1} = \ln \frac{\theta_1}{\theta_2} = \ln \frac{\theta_2}{\theta_3} = \dots = \frac{1}{n} \ln \frac{\theta_0}{\theta_n} \quad (3-52)$$

$$\tan\delta = \Delta/\pi \quad (3-53)$$

式中,  $l$  为试样长度;  $r$  为圆柱形试样半径;  $b, c$  分别为试样

矩形截面的宽度和厚度； $\beta$ 为与 $b$ 、 $c$ 大小有关的函数。

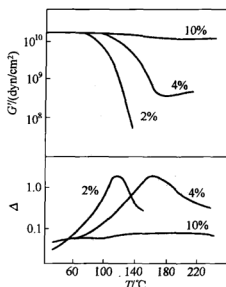


图 3-72 不同交联度的酚醛树脂的扭摆曲线

图中数字为交联剂六亚甲基四胺的含  
量（质量分数）； $1\text{dyn}=10^{-5}\text{N}$

将试样在不同温度时求得的  $G'$  和  $\Delta$  连成曲线，称为扭摆曲线，如图 3-72 所示。

如果将试样溶解在溶剂中，并浸涂在由玻璃纤维编织成像辫子形状的辫带上，待阴干后，装在扭摆仪上代替整条试样 [如图 3-71 (a) 中的试样]，即成了扭辫仪了，扭辫仪所测得的曲线形状与扭摆曲线相似，但灵敏度比扭摆仪高得多（约 100 倍）。

J. K. Gillham 的扭辫仪如图 3-73 所示。温度范围为  $-190\sim 700^\circ\text{C}$ 。在扭辫仪装上试样后，由双向螺形线圈定时正、反向通电后，快速使支持杆定时来回转动  $15^\circ$ ，扭辫发生摆动角度的自由衰减振荡，振荡时所变动的角度由光电管测得，记录曲线如图 3-74 所示，经计算放大后得到如图 3-75 所示的刚度（剪切时）、阻尼对温度的曲线。

### 3.6.2 共振式

振簧法是一种共振式的动态力学分析法，早在 20 世纪 50 年代就在一些工厂实验室中作为表征高聚物的标准测试方法。它是

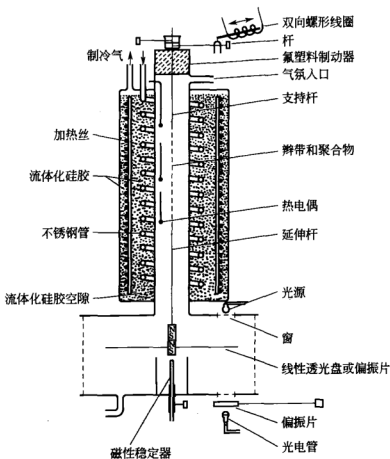


图 3-73 J. K. Gillham 的扭秤仪

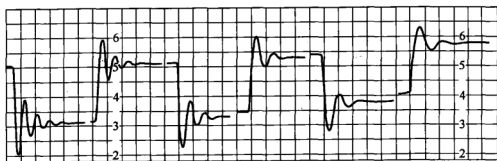


图 3-74 扭秤仪的输出

把试样装在夹头上，夹头上由电磁振荡器线圈通以不同频率的电流。把测得的振幅对振动频率作图，得到幅频特性，如图 3-76 所示。

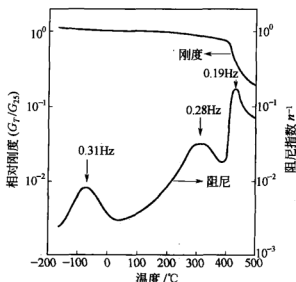


图 3-75 聚苯并咪唑的扭摆图谱

根据悬臂公式推导得：

$$E = 38.24 \frac{l^4 \rho f_r^2}{h} \quad (3-54)$$

$$\tan \delta = \frac{\Delta f}{f_r} = \frac{f_2 - f_1}{f_r} \quad (3-55)$$

式中， $E$ 为弹性模量； $l$ 为试样长度； $\rho$ 为试样密度； $h$ 为试样厚度； $f_r$ 为共振频率； $f_2$ 和 $f_1$ 为共振频率振幅的 $1/\sqrt{2}$ 倍时的前后频率。

振簧法常用以测量各向同性的高聚物小试样，也可用来测量取向后的片状试样。试样放在恒温器中，能在很宽的温度范围内进行测量，从而得到 $E$ 和 $\tan \delta$ 随温度变化的曲线。

另一种共振式的动态力学分析法为原 Du-Pont 公司早期生产

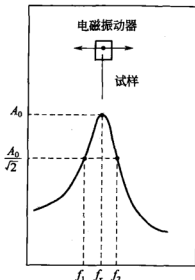


图 3-76 用振簧试样得到的  
幅频特性曲线

的 DMA。其原理结构如图 3-77 所示。

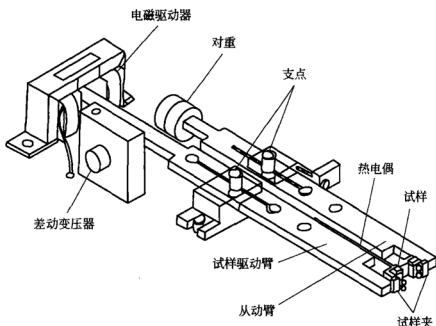


图 3-77 原 Du-Pont 公司生产的 DMA 原理图

首先将试样牢固地夹在试样驱动臂与从动臂之间，两臂的中心各装置着一个支点，在臂摆动时，该支点上装置着一个高精度的、几乎没有机械损耗的扭力弹簧，由此造成一个 2.5 Hz 的低频振荡频率和一个  $\tan \delta$  约为 0.0025 的低阻尼损耗。工作时，试样在两臂之间形成一个复合的共振系统，它的自然共振频率由试样的几何形状和模量所决定，它的阻尼由试样内的能量损耗所决定。若在该系统中没有能量补充，则正如扭摆仪和扭秤仪一样，由于试样内的能量损耗而使振幅按指数形式随时间衰减。但是在该 DMA 仪的试样驱动臂上装置着差动变压器，用以测量试样驱动臂的位移。此位移信号与预先设定值做比较，并经偏差放大器和功率放大器供电给电磁驱动器线圈能量，推动试样驱动臂，构成位移正反馈系统，使振幅维持不变，从而补充了试样内的损耗能量，使之产生自激振荡。

从实验中得到的共振频率，根据下式求得杨氏模量 (Pa)：

$$E = \frac{4\pi^2 f^2 J - K}{2W(L/2 + D)^2} \times \frac{L^3}{T} \quad (\text{长方形试样}) \quad (3-56)$$

$$E = \frac{4\pi^2 f^2 J - K}{3r^4 (2D + L)^2} \times 2L^3 \text{ (圆柱形试样)} \quad (3-57)$$

式中,  $f$  为 DMA 的频率, Hz;  $J$  为运动臂的转动惯量,  $\text{kgf} \cdot \text{m}^2$  ( $1\text{kgf} = 9.80665\text{N}$ );  $K$  为支点的弹簧常数,  $\text{N} \cdot \text{m}$ ;  $T$  为试样厚度, m;  $r$  为试样半径, m;  $L$  为试样长度, m;  $D$  为夹具长度, m;  $W$  为试样宽度, m。

从实验中得到的阻尼信号, 根据式 (3-65) 求得  $\tan\delta$ 。

$$\tan\delta = CV_1/F_1^2 \quad (3-58)$$

式中,  $C$  为  $A_0 F_0^2 / (2.19 A_1 V_0)$ ;  $A_0$  为标准试样的振荡幅度, mV;  $A_1$  为试样的振荡幅度, mV;  $F_0$  为标准试样 DMA 的振荡频率, Hz;  $F_1$  为试样的振荡频率, Hz;  $V_0$  为标准试样 DMA 的阻尼信号, mV;  $V_1$  为试样 DMA 的阻尼信号, mV。

图 3-78 为丁苯橡胶的 DMA 曲线。

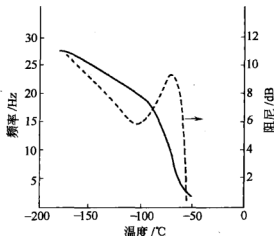


图 3-78 丁苯橡胶的 DMA 曲线

1980 年 Du-Pont 公司对上述的 DMA 仪器 (DMA 981) 在操作等方面做了改进, 成为 DMA 982, 对式 (3-56)~式 (3-58) 做了修正。1986 年 Du-Pont 公司又推出了 DMA 983, 它除了可以作共振频率和阻尼对温度的曲线外, 还可以得到在某些固定频率下的阻尼对温度的曲线, 后者是属于非共振的强迫振动式的原理。1990 年 Du-Pont 公司仪器部成立为 TA 仪器公司, 所推出的 DMA 2980 和 Q 800 DMA 都是属于非共振的强迫振动式的原理。



### 3.6.3 非共振的强迫振动式

非共振的强迫振动式的动态热机械分析仪是生产最多、应用最广的一种。其种类较多,如日本 Boldwin 公司的 DDV 动态黏弹仪;Perkin-Elmer 公司的 Diamond DMA;TA 仪器公司的 Q 800 的 DMA;梅特勒-托利多的动态热机械分析与差热分析同时联用的 DMA/SDTA 861;耐驰公司的 DMA 242 C 等。

DDV 的原理框图如图 3-79 所示,它由以下四部分所组成。

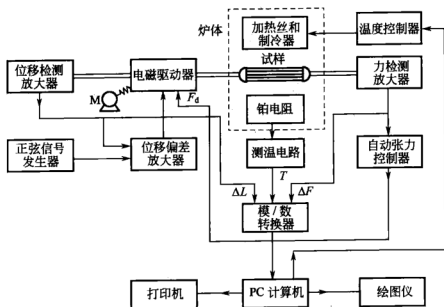


图 3-79 DDV 原理框图

(1) 温度程序控制部分 由温度控制器发出一个温度程序信号,与铂电阻温度传感器经线性化后的温度信号进行比较,再经模/数转换器,输入到微处理机,对炉体进行加热或制冷控制,炉温可以从  $-150^{\circ}\text{C}$  开始程序升温。

(2) 位移驱动部分 由给定正弦信号发生器发出一个固定频率、固定振幅的信号与位移检测放大器信号相比较,其差值经位移偏差放大器,使电磁驱动器产生一个固定频率、固定振幅的位移  $\Delta L$ 。

(3) 力检测部分 在试样的一侧装置着力检测放大器,一方面输出给模/数转换器,另一方面输出给自动张力控制器,将施加在

试样上的正弦交变力经整流放大和滤波后,成为与正弦交变力  $\Delta F$  的幅值成正比的静态力  $F_d$ ,使电磁驱动器产生一个将试样拉紧的附加力,叠加在  $\Delta F$  上。由于电磁驱动器结构上的关系,静态力  $F_d$  的增大,通电线圈产生附加位移,为使电磁驱动器能正常工作,需将电磁驱动器的固定磁钢部分移动相同的附加位移,这将由自动张力控制器根据静态力  $F_d$  的大小,发出一个信号,使电动机 M 拉动固定磁钢,移动一个相应的附加位移,从而使通电线圈仍在磁钢的中间位置。

(4) 自动计算、打印和绘图部分 PC 计算机对施加在试样上的正弦交变力  $\Delta F$ 、试样产生相应的形变  $\Delta L$  以及试样温度  $T$  进行采样,再根据键盘输入试样的截面积  $S$  和长度  $L$ ,即可求得试样在该温度下  $\Delta F$  与  $\Delta L$  之间相位差角的正切  $\tan\delta$ ,如图 3-80 所示。从中求得杨氏模量  $E$ :

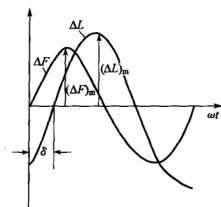


图 3-80 正弦交变力和形变曲线

$$E = \frac{(\Delta F)_m / S}{(\Delta L)_m / L} \quad (3-59)$$

式中,  $(\Delta F)_m$  为施加在试样上正弦交变力的最大值;  $(\Delta L)_m$  为试样产生正弦形变的最大值。

将各温度下求得的  $\tan\delta$  和  $E$  连成曲线,即为 DDV 曲线,如图 3-81 所示。

现代动态热机械分析仪,大多有六种动态形变模式(图 3-82):

- ① 剪切 [图 3-82(a)];
- ② 三点弯曲 [图 3-82(b)];

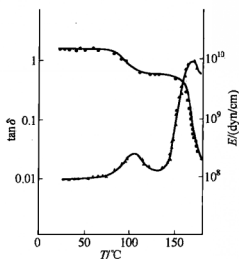


图 3-81 聚乙烯的 DDV 曲线

$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$

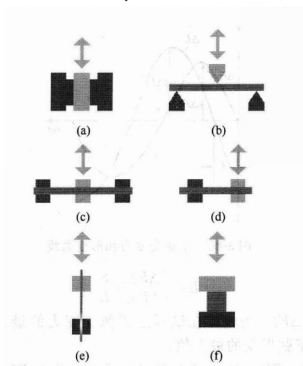


图 3-82 DMA 的六种动态形变模式示意

③ 双悬臂 [图 3-82(c)];

④ 单悬臂 [图 3-82(d)];

⑤ 拉伸 [图 3-82(e)];

### ⑥ 压缩 [图 3-82(f)].

各参数如下:

温度范围	-150~700℃
模量范围	$10^3 \sim 10^{12}$ Pa
频率范围	0.001~1000Hz, 合成波常用 5 个频率的正弦波
最大应力范围	1mN~40N
$\tan\delta$ 范围	0.00006~100
位移范围	小于 2mm
升温速率	0.01~20℃/min

有不少厂商生产的 DMA 仪器同时可以测试 TMA 的各项数据, 如 TA 公司的 DMA 800, Perkin-Elmer 公司的 Diamond DMA, 耐驰公司的 DMA 242 C。而梅特勒-托利多生产的 DMA/S DTA 861, 除了能测量 DMA 参数外, 还能测量试样的差热曲线, 从而给校正温度带来很大的方便, 可以采用纯物质的熔点来校正温度。而且在使用剪切模式时, 温度传感器直接插在剪切夹具块内, 非常接近试样温度。那么差热信号是怎样获取的呢? 众所周知, 参比温度的变化取决于程序温度, 同样试样温度也取决于程序温度。实际情况下, 试样温度和参比温度所处的环境条件并不相同。因此, 必须经过计算修正, 才能得到真正的试样温度和参比温度。DMA/S DTA 861 参比温度的获得是将温度传感器放在炉壁经修正后测得的, 试样温度的获得是在紧靠试样处放置一根特别的温度传感器经修正后测得的。修正方法如下:

$$T_R = T_C - \beta t_{\text{lag}} \quad (3-60)$$

$$T_S = T_{\text{sh}} - \beta t_{\text{slag}} \quad (3-61)$$

$$\Delta T = T_S - T_R \quad (3-62)$$

式中,  $T_R$  为修正后的参比温度;  $T_C$  为炉壁温度;  $\beta$  为升温速率;  $t_{\text{lag}}$  为时间滞后函数;  $T_S$  为修正后的试样温度;  $T_{\text{sh}}$  为紧靠试样处测得的温度;  $t_{\text{slag}}$  为时间小滞后函数;  $\Delta T$  为差热信号。

此外, 它是采用压电晶体直接测量应力的, 而不是像传统 DMA 仪器采用力-电流谱测量方式。这意味着测得的力是真正施加在试样上的力, 不再需要补偿摩擦损耗、隔膜力和惯性力。其应力测量方式使仪器不仅能以力和位移混合控制模式, 还能以位移 (应

变) 控制模式进行测试。试样的放置可以在仪器外进行, 试样夹具可以快速安装在仪器内, 以节省操作时间。在从一种形变模式到另一种形变模式进行变换时, 无需再校准。专门的自动偏移控制器用于施加于试样预拉伸和预变形的测量, 如果在测量中检测到畸变的正弦函数表明静态力施加不足, 于是偏移控制器对之自动加以纠正。傅里叶算法可以对漂移进行补偿, 这将更准确地测定应力和位移振幅, 从而得到更精确的模量值。

图 3-83 示出了 Diamond DMA 的系统结构示意。由加力电机 (力发生器) 产生一个力, 以交变振动负荷加载于试样上。用差动变压器检测到试样的形变。由工作站采集应力和应变的信号, 经计算后输出模量和损耗数据。其特点: 采用傅里叶转换技术, 提高信噪比; 有热膨胀自动校准功能, 以提高仪器的精度; 可浸泡在液体中或者在不同湿度下进行测量; 具有 TMA 功能; 有主曲线拟合软件、复合材料 (涂层和基体) 的差减软件、活化能计算软件。

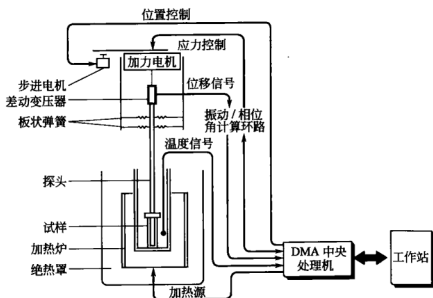


图 3-83 Diamond DMA 的系统结构示意

图 3-84 示出了尼龙 12 在不同湿度下的 DMA 曲线。图 3-85 示出了天然橡胶在有机溶剂中的 DMA 曲线, 其中相邻的五条曲线是在五个不同频率下施加在试样上所测得的结果。

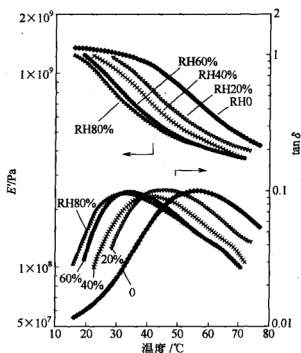


图 3-84 尼龙 12 在不同湿度下的 DMA 曲线

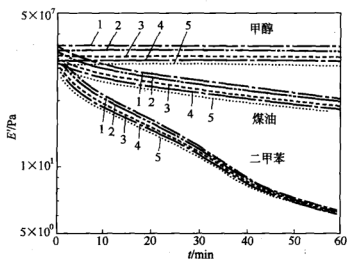


图 3-85 天然橡胶在有机溶剂中的 DMA 曲线

1—10Hz; 2—20Hz; 3—30Hz; 4—40Hz; 5—50Hz

TA 仪器公司生产的 Q800 DMA 的结构示意如图 3-86 所示。它是基于驱动器与传感一体化的技术设计, 利用非接触式加力电机的线性技术确保了精确的应力控制。同时具有温度自调节能力, 用

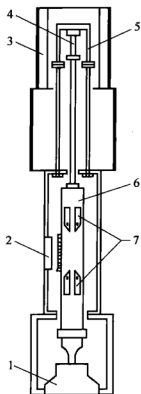


图 3-86 Q800 DMA

结构示意图

- 1—加力电机；2—光学编码器；  
3—炉体；4—试样；5—试样  
夹具；6—铸铝套；7—空气轴承

于消除当系统进行大振幅和高形变应力下的热积累，从而更精确地测量动态和静态应力。加力电机施加的力直接传递到矩形的空气轴承滑板上，滑板的上下端各由4个多孔石墨空气轴承导引。由于压缩空气或氮气的流入形成无摩擦表面，从而使滑板呈漂浮状态。这就大大减小了系统的摩擦。可测低柔量的样品。滑板与加力电机驱动轴杆以及样品夹具相连，它垂直移动的范围可达25mm。使薄膜和纤维等较软样品的材料表征变得简单易行。此外，配备的光学编码器分辨率高达1nm，提高了测量样品的位移灵敏度和精确度。特别适用于高硬度材料和复合材料的测量。光学编码器和空气轴承滑动装置均装在坚硬的铸铝套上。

### 3.6.4 动、静态热机械分析仪

动、静态热机械分析仪是在热机械分析仪(TMA)基础上附加了一个加力电机，在加力电机中通以低频交流

电，它产生的交变力叠加在试样上，这样也可以测量材料的动态力学性能，它的基本原理也是属于非共振的强迫振动式的。例如TA公司的Q400，Perkin-Elmer公司的Diamond TMA，Mettler公司的TMA/SDTA 840等。TMA/SDTA 840不仅可以做TMA和DTA的同时联用，还可以做动态力学实验，称为DLTMA测量模式。图3-87示出了交联聚乙烯的DLTMA曲线。经过交联处理后的聚乙烯与标准聚乙烯相比有许多共性，如熔点以下会变硬，但也有不同之处，在熔点以上标准聚乙烯会呈黏流态，而交联的聚乙烯则呈黏弹态。由SDTA曲线上可见交联聚乙烯的吸热熔融峰在135℃。在140℃以上，由于负载的变化，产生了2.5%的弹性

形变。

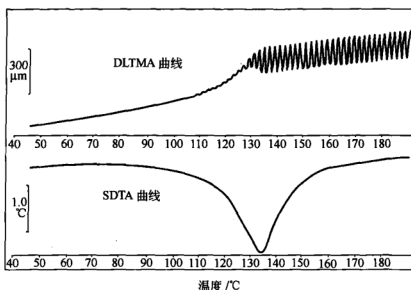


图 3-87 交联聚乙烯的 DLTMA 曲线

另一个试样是聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 圆片，由 DLTMA 测得的固化曲线如图 3-88 所示。试样放置在直径为 6mm、厚度为

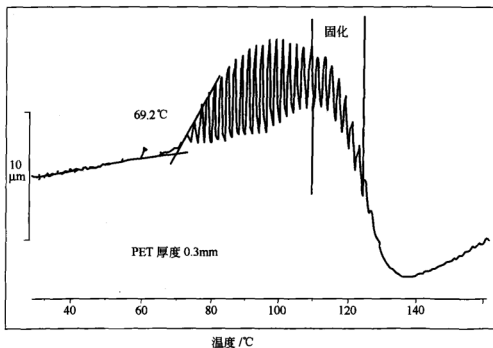


图 3-88 聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 圆片



0.5mm 的石英片上。升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。从  $25^{\circ}\text{C}$  加热到  $150^{\circ}\text{C}$ ，负载从 0.01N 至 0.19N，交变周期为 6s。气氛为静态空气。

在  $70^{\circ}\text{C}$  的玻璃化转变温度下，采用平均为 0.10N 的小负载时没有明显的压痕，相反，样品由于先前的定向膜应力释放而慢慢变厚。在  $T_g$  以上由于周期性负载变化，样品表现为软弹性体，在  $95^{\circ}\text{C}$  达到最大的振幅。进一步加热时，样品承受了大约  $15\mu\text{m}$  的塑性变形；同时，当振幅增加时，由结晶所致的物理固化开始出现，在  $140^{\circ}\text{C}$  达到了最后的结晶度，样品再次变硬。和化学反应不同，物理固化发生的时间很短，并且可通过熔化晶体的方式使得物理固化变为可逆的。振幅增加的起始点对应玻璃化转变的温度为  $69.2^{\circ}\text{C}$ 。

通过动态加载 TMA 的方法，就可以容易地研究 PET 热机械力学性质。DSC 虽然也能研究玻璃化转变和冷结晶，不过 DSC 曲线不含有任何机械力学性能的信息。

玻璃化转变温度  $T_g$  是高分子材料的一个重要参数，可以用 DSC、TMA、DMA 等方法测定，但是所测得的结果相差甚大，人们不禁要问以哪种方法、哪个结果为准呢？在 DMA 方法中玻璃化转变温度  $T_g$  被定义为  $\tan\delta$  曲线上最大值（即峰顶值）所对应的温度，或者定义为损耗模量  $G''$  的峰温。在 TMA 方法中玻璃化转变温度  $T_g$  被定义为从一个小的膨胀系数变为大膨胀系数所转折的那点温度，即两个不同膨胀曲线延长线的交点。在 DSC 或 DTA 方法中，玻璃化转变温度  $T_g$  常常采用 DSC 或 DTA 曲线上出现一个台阶的中点温度，或者采用台阶的前切外延温度和后切外延温度之和的 1/2。如何看待不同方法测得玻璃化转变温度  $T_g$  的差异呢？观察在 DMA 和 DSC 测试方法中以丁苯橡胶（SBR）（未硫化）样品为例的测试结果。

DMA 和 DSC 的试样测试状态分别为：DMA 试样是两个直径为 5mm、高度为 0.7mm 的圆柱体；测量的系列扫描频率为 1Hz、10Hz、100Hz、1000Hz；快速 DMA 剪切模式；最大负载振幅 5N；最大位移振幅  $10\mu\text{m}$ ；升温从  $-60^{\circ}\text{C}$  到  $100^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为

2℃/min。DSC 试样量为 10mg，放在 40μL 的铝坩埚内；升温从 -50℃到 10℃，升温速率为 10℃/min，在测量前试样以 10℃/min 的速率降温。

按上述条件测得的丁苯橡胶（SBR）（未硫化）的 DMA 曲线和 DSC 曲线分别如图 3-89 和图 3-90 所示。

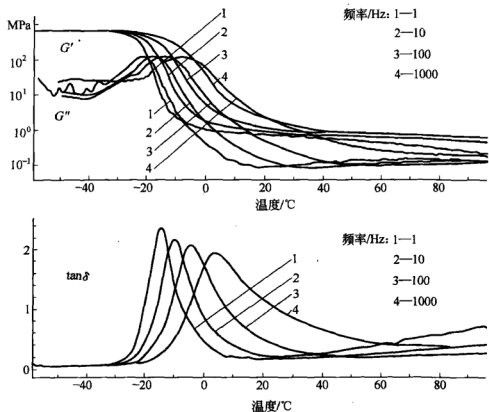


图 3-89 丁苯橡胶（SBR）（未硫化）的 DMA 曲线

由不同频率的 DMA 曲线测得的玻璃化转变温度见表 3-4。由 DSC 曲线测得的玻璃化转变温度为 -18.5℃，如图 3-90 所示。

表 3-4 DMA 方法测得的玻璃化转变温度

频率/Hz	$G''$ 确定的 $T_g$ /℃	$\tan \delta$ 确定的 $T_g$ /℃
1	-22.5	-14.8
10	-18.2	-10.6
100	-14.3	-4.7
1000	-8.7	3.5

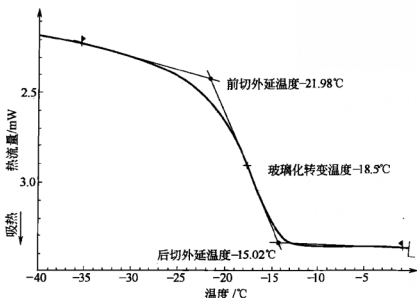


图 3-90 丁苯橡胶 (SBR) (未硫化) 的 DSC 曲线

在 DMA 技术中玻璃化转变温度的测量具有频率的依赖性, 即随着频率的增大, 玻璃化转变温度向高温方向移动。此外, 用不同的曲线 (损耗模量、损耗因子和损耗柔量) 处理所得的玻璃化转变温度是不同的, 用损耗模量曲线处理计算所得的玻璃化转变温度总是比柔量曲线处理计算所得的玻璃化转变温度低。而以  $\tan\delta$  曲线处理计算所得的玻璃化转变温度则介于两者之间。

松弛转变的温度决定于施加的频率和测试的方法。因此, 用 DSC 所测得的玻璃化转变不能直接与 DMA 测试的结果相关联。玻璃化转变温度本来就因实验方法的不同和使用条件的不同而有所不同。因而, 在较大的频率范围内用动态力学方法测定玻璃化转变温度是十分必要的。因为它最接近实际使用情况, 如轮胎橡胶的工作状况。而 DTA 或 DSC 仪器的价格比 DMA 低, 操作也方便。故也常常被人们使用。

### 3.7 热分析联用

热分析联用是指一种热分析技术 (如 TG) 与另一种热分析技术 (如 DTA) 的同时联用 (或称 STA), 或与另外一种分析技术

(如 MS、GC) 的联用。同时联用是指采用同一个试样在加热过程中同时发出两个或两个以上的热分析信号, 如 TGA-DSC、TMA-DMA-DTA。也有些厂商称它为综合热分析技术。联用也可以是串级(或称串联)的, 即在试样加热过程中, 除了产生热分析信号外, 还将对释放的气体进行分析, 例如连到质谱仪、气相色谱仪、傅里叶红外分析仪等。如 TGA-MS、DTA-GC、DSC-FTIR 等。

### 3.7.1 同时联用热分析技术

同时联用热分析技术(STA)的主要优点是做一次实验可以得到两条或多条热分析曲线, 如热重分析和差热分析同时联用可以得到试样的 TGA 曲线和 DTA 曲线。一般来说, 在 TGA 曲线上试样有失重时, 在 DTA 曲线上就有相应的峰。但是在 DTA 曲线上有峰形变化时, 在 TGA 曲线上不一定有质量变化, 如石英在 573℃ 时的晶相变化( $\alpha$  相转变为  $\beta$  相)。另一个优点是读取试样的转变温度要比单独的热天平更为精确。众所周知, 单独热天平测温的热电偶是放在试样旁边或试样下部 1mm 的空间, 它与试样实际温度总是有差异的, 为了使试样温度能接近实际测得温度, 常常把炉膛内的恒温区做得大一些, 此外, 常常使用已知标准的金属材料的居里点(如纯铁、纯镍等)来校正温度。或者如美国 Thermo Cahn 公司的高压热天平采用已知熔点的纯金属丝下吊一定质量的物体, 一旦炉温到达该金属丝的熔点时, 金属丝拉断, 重物击落到坩埚内, 对天平产生一个冲击力。此时高压热天平上读出的温度应该是该纯金属丝的熔点温度, 以此来校正高压热天平的温度。尽管做此温度校正, 但试样转变温度的读数还与炉子恒温区的大小、升温速率的快慢有关。显然炉内恒温区愈大, 升温速率愈慢, 不论用居里点材料校正也好, 用纯金属丝熔点校正也好, 所得到的校正温度愈正确。而采用同时联用热分析技术温度校正就更容易了。因为联用热分析技术的热电偶是紧贴着试样的, 试样与热电偶之间的热阻很小, 因而校正温度更准确。

但是同时联用热分析技术的精度大多不如单独的热分析技术。例如 TG-DTA 同时联用热分析仪中的 DTA 信号引出线在天平称重上下移动时必然会影响到天平的精度。如图 3-91 所示, 即便采用

回零式自动电子天平也会对微克级质量有所影响，为了减少此影响，尽可能采用细的、柔软的、导电性良好的金属丝（银丝较为合适）作为 DTA 的信号引出线，这样受到的牵拉力将减小到最低程度。此外，由于 DTA 试样支架在炉内并非完全固定，而是悬挂着的，在升温过程中，由于气体浮力、气流波动，将对 DTA 支架产生晃动，增加了 DTA 信号的噪声和漂移。再加上 DTA 信号引出线采用银丝，对热电偶冷端补偿又增加了一个接点附加电势，这个电势也将随着该接点温度的变化而变化，从而增加了 DTA 信号的噪声，降低了温度读数的精度。

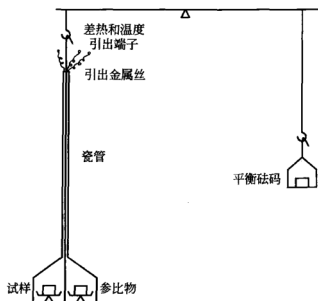


图 3-91 TG-DTA 同时联用热分析仪示意

大多数热分析仪器厂商都能生产同时联用热分析仪，如上海精密科学仪器公司天平仪器厂的综合热分析仪 ZRY-1P；北京光学仪器厂的微机差热天平 WCT-1A；北京恒久科学仪器厂的差热天平 HCT-1；美国 Perkin-Elmer 的 Diamond TG-DTA；美国 TA 公司的 Q600 同步热分析仪 (TGA-DTA)；法国 Setaram 公司的 TG-DSC111；德国 Netzsch 公司的 STA 449 (TG-DSC)；瑞士 Mettler-Toledo 公司独有的 DMA-SDTA；日本岛津公司的 DTG-60 (TG-DTA)；日本真空理工公司的 TGD-9600 (TG-DTA) 等。但是 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA-SDTA 851 却是采用单坩埚的

差热分析 SDTA, 原理如下:

$$\Delta T = T_S - T_R \quad (3-63)$$

式中,  $\Delta T$  为差热信号;  $T_S$  为试样温度, 它来自于直接测量的试样温度传感器;  $T_R$  为参比温度, 它来自于经过修正的测试炉内温度  $T_C$ , 可表示为  $T_R = T_C - \beta t_{\text{lag}}$  (其中  $\beta$  是升温速率,  $t_{\text{lag}}$  是时间滞后函数)。

TGA-SDTA 851 的炉体结构如图 3-92 所示。事实上, 试样温度  $T_S$  实际并不能测量到, 所测量的仅是坩埚底下的试样支架温度  $T_{\text{sh}}$ 。因此,  $T_S$  也是经过计算修正后才得到的, 即  $T_S = T_{\text{sh}} - \beta t_{\text{slag}}$ ,  $t_{\text{slag}}$  称为时间小滞后函数。

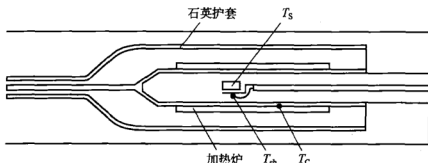


图 3-92 TGA-SDTA 851 炉体结构示意图

参比温度和试样温度的测量值以及它们的修正值的曲线示意如图 3-93 所示。

采用单坩埚技术测量 DTA 曲线有如下优点。

- ① 可以消除试样的热效应对参比辐射的影响。
- ② 可以实现加热炉对试样加热最大限度的均一性。
- ③ 可以使测试炉的体积最小化, 由于炉体的热惯性小, 容易实现更精确的程序温度控制。

④ 可以使仪器更结实、坚固、耐用, 不易受到机械损害。

采用单坩埚技术必须精确得到  $t_{\text{lag}}$  时间滞后函数和  $t_{\text{slag}}$  时间小滞后函数, 或写成  $t_{\text{lag}}(\text{small})$ 。而且这两个滞后函数并不是恒定的常数, 特别是一开始升温时, 滞后时间较大, DTA 曲线漂移要比常规的 DTA 曲线大得多。

TG-DSC (或 TG-DTA) 同时联用技术也有采用对称差示式的

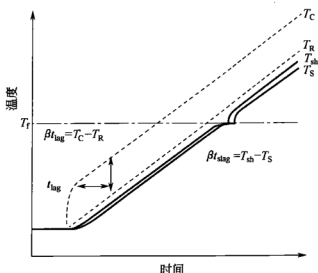


图 3-93 单坩埚 DTA 的各温度曲线

热天平。它们的结构示意图分别如图 3-94 和图 3-95 所示。这种结构的优点可以大大减小在升温过程中的浮力效应、对流效应和烟囱效应等所造成的附加质量。

常规的热天平在升温时浮力对天平的影响较大，空气在室温下每毫升重 1.18mg，1000℃时每毫升重 0.28mg。热天平在热区中，试样及支架在升温过程中排开空气的质量在不断减小，浮力在减小，即在试样质量没有变化的情况下，由于升温，试样也在增重，这种增重称为浮力增重，其增重值  $W$  可由式 (3-71) 计算：

$$W = VD(1 - 273.15/T) \quad (3-64)$$

式中， $V$  为试样、坩埚及支撑器的体积； $D$  是试样周围气体在 273.15K 时的密度； $T$  为热区的热力学温度。由式 (3-64) 推算，在 300℃时的浮力约为室温的 1/2，900℃时为室温的 1/4。Simons 和 Newkirk 研究了热天平的浮力问题，发现对 200mg 坩埚升温到 1073℃，浮力增重约 5mg。200℃以前增重比较严重，200~1000℃之间增重与温度呈线性关系。Ne-

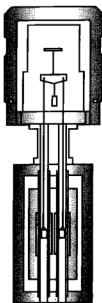


图 3-94 直立的对 称差式 TG-DSC

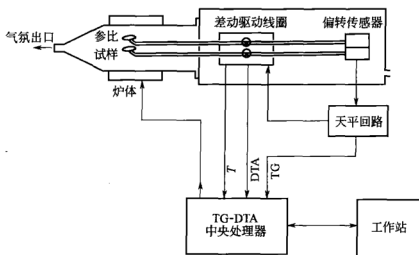


图 3-95 平卧的对称差示式 TG-DTA

wkirk 还指出不同气氛对浮力增重影响也很大, 从  $25\sim 1000^{\circ}\text{C}$ , 周围是氢气, 表观增重为  $0.1\text{mg}$ , 换用空气就会增重为  $1.4\text{mg}$ 。热天平不同, 增重情况也不完全一样, 因为还有升温过程中对流的作用, 试样周围气氛受热变轻会向上升, 作用在热天平上相当于减重, 这叫对流影响和烟囱效应, 它与炉子的结构关系很大。卧式炉的对流影响要比立式的小, 但由于其天平横梁有一部分是受热的, 会因升温而伸长, 也会产生增重。所以, 卧式炉对浮力影响和横梁部分受热影响都使增重加大, 而立式炉是浮力加大增重, 而对流则是产生减重, 两者可部分抵消。常规的热天平, 最好采用实际测定, 例如在热天平坩埚内放上一定质量的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 升温到最高温度, 记录背景热重曲线, 然后在测定试样时以相同的升温速率所记录的热重曲线扣除掉刚才记录的背景热重曲线, 即得到试样实际的热重曲线。这样做, 把浮力影响和对流影响以及横梁部分受热的膨胀影响一并扣除。但如果采用对称差示式的热天平就不必采用上述方法扣除这种增重。实际上它们在炉子内自然扣除了。

### 3.7.2 串级联用技术

串级联用技术以热重法与质谱分析 (TGA-MS) 为例, 其主要部件如图 3-96 所示, 它包括一个热天平、一个质谱仪以及将两者联合的接口。为了获得释放气体分析的最佳结果, 热天平和接口



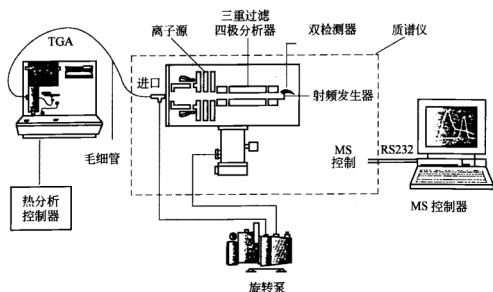


图 3-96 TGA-MS 联用系统

一定要设计成保证释放气体有足够量转移到质谱仪，同时质谱仪要设计成能快速扫描和长周期稳定操作。

质谱仪与热天平联用以分析试样释放的气体，质谱仪应具有如下特点：

① 高灵敏度和宽广的动态范围，可测量从百万分之一到百分之几浓度的组分；

② 有机、无机甚至单分子或双分子的物质，如氮、氧都可以检测；

③ 对变化的气体组分响应很快，在热天平和质谱仪之间的死体积很小，可提供好的分辨率和减少记忆效应；

④ 观察到的峰可直接关系到分子结构和碎片质量。

热天平与质谱仪相连的接口是十分重要的，需满足下列要求：

① 能够迅速转移新发生的气体到质谱仪而不会冷凝或降解，这样质谱仪测得的气体能真正代表热天平的尾气；

② 能够调整进入质谱仪的气体体积，有足够的试样提供充分的灵敏度，并能维持与质谱仪所需要的真空相匹配；

③ 能够处理不同的热天平清扫气体，可研究并比较在各种气氛条件下的材料；

④ 接口用的不锈钢毛细管可加热到  $170^{\circ}\text{C}$  以减少冷凝，此毛细管的一头进入热天平炉子的出气口，另一头通过连接回旋泵的分子漏孔与质谱仪相连，如图 3-97 所示。

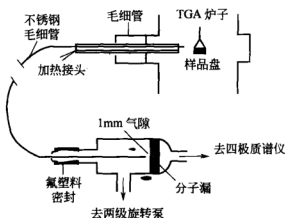


图 3-97 TGA 炉子与四级质谱仪的接口

质谱仪提供的定性信息是靠气体分子和原子的离子化，再将所得到的离子化按它们的质量电荷比分开，每种气体物质在离子化过程中分裂产生一特征离子模型，可与已知物质的模型辨别比较。

一般四级质谱仪测量范围为  $1\sim 300$  原子质量单位 (u)，从接口来的气体样品进入离子源，如图 3-98 所示。被炽热灯丝放出的电子撞击而离子化，离子源被封闭（与真空室的其余部分隔离），以减少污染和在离子源内制造较高的气压，获得较高的信噪比及低浓度的灵敏度。

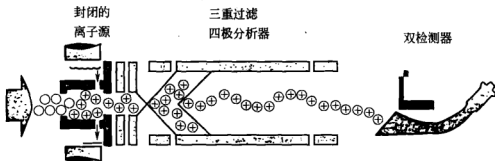


图 3-98 四级质谱仪的离子源和分析器

用四级质谱器完成离子分离，它包含一个正方形排列的四根金属棒。将射频和直流电压连到这些棒上就可以为检测器过滤不同质

量比的离子, 进一步改善、提高质量离子的传递, 减少污染的可能和提高分辨率。有两个检测器可用, 一个为高压和准确定量工作的法拉第杯, 另一个为二次电子倍增管以提高灵敏度。

质谱仪的操作包括存储、分析和数据显示, 用一台 PC 计算机进行处理, 用此系统为获得几种操作模式: 线性模拟扫描覆盖经过选择的质量范围内的每个记录下的峰形; 线性矩形扫描其中只记录最高峰值; 对数矩形扫描显示在压力  $10^{-11} \sim 10^7 \text{ Pa}$  ( $10^{-13} \sim 10^5 \text{ mbar}$ ) 范围内的峰和多种离子监测模型。数据分析软件还提供时间趋势或温度趋势, 光谱减去和与内部参考资料库相比较。

在进行逸气质谱分析时, 为了防止逸气的冷凝, 除了加热逸气外, 还需要缩短逸气到达质谱仪的途径。办法之一可采用分叉耦合 (skimmer coupling) 方法。其结构示意图如图 3-99 所示。试样在升温过程中, 所逸出的气体经过试样上端的小孔进入  $10^2 \text{ Pa}$  ( $1 \text{ mbar}$ ) 状态, 再经过上部的分叉口进入到高真空  $10^{-3} \text{ Pa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ) 四

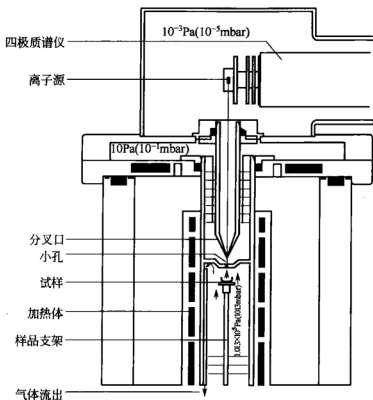


图 3-99 分叉耦合 STA409CD-QMS 结构示意图

极质谱仪中。小孔和分叉口都在炉子中加热。这种分叉耦合的四极质谱仪测量范围可达  $1024\text{amu}$ ，分辨率为  $0.5\text{amu}$ 。

压力降低分为两步。第一步使用旋转泵或涡轮分子泵减压到  $10^2\text{Pa}(1\text{mbar})$ 。第二步经分叉口进入到高真空  $10^{-3}\text{Pa}(10^{-5}\text{mbar})$ 。

TGA-MS 的应用很多，图 3-100 为黏土砖分解的热分析曲线。

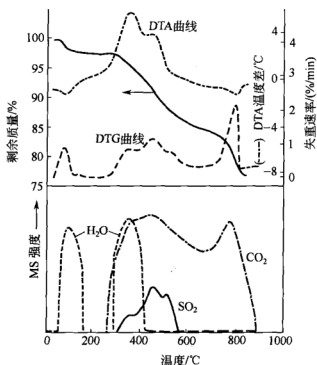


图 3-100 黏土砖分解的热分析曲线

用于制造砖瓦和相关产品的黏土常常不希望存在其他矿物质，例如碳酸盐可影响塑性和增加孔隙率，黄铁矿和碳酸盐在一起会对最终产品的表面产生缺陷，黄铁矿与有机物在一起会产生膨胀和黑心现象。黏土是否适合作建筑材料一般是通过物理测试，但从 TGA-MS 实验中能提供更详细的烧制过程中的化学特征。将黏土以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温，同时监测水、二氧化碳和二氧化硫，得到的结果如图 3-100 下方的图，相应的 MS 曲线表明低于  $200^\circ\text{C}$  的峰是黏土和石膏脱水的失重，高温峰反映黏土矿的脱羟基、有机物残炭和方解石的分解。

### 3.7.3 间断联用技术

两种或多种间断联用技术是指其中有一种技术间断工作，这里以差热分析和气相色谱（DTA-GC）为例，如图 3-101 所示。

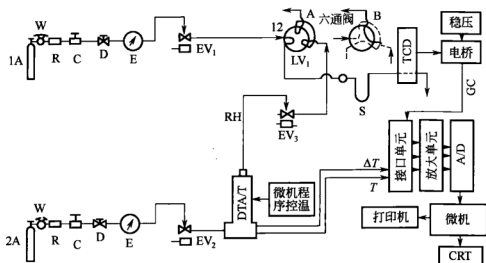


图 3-101 DTA-GC 间断联用装置原理流程

1A—载气钢瓶；2A—氩气钢瓶；W—减压阀；R—干燥器；D—调节阀；  
E—压力表；EV<sub>1</sub>~EV<sub>3</sub>—电磁阀；LV<sub>1</sub>—六通阀取样器；  
S—色谱柱；C—稳压阀；RH—用红外线灯加热管路

试样在 DTA 曲线上所发生的热效应时，往往需要知道是否释放气体以及释放气体中含有何种成分，采用 DTA-GC 间断联用技术是比较合适的。以图 3-102 所示的一水草酸钙（ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）在氩气下所测得的 DTA 曲线所提供的信息，对 DTA 曲线上引起的三个吸热效应所释放的反应逸出气进行 GC 追踪分析，为确定三个吸热峰中释放的反应气中含有何种化学成分提供依据。

当 DTA 炉温到达所设置的采样温度时，显示器 CRT 上显示出采样的 DTA 曲线，操作者依据峰形的演变，对某一反应温度下感兴趣的逸出气进行 GC 分析时，可旋转图 3-101 中的六通阀，从 A 状态下转变为 B 状态，使 DTA 炉中的逸出气随着载气一起通过色谱柱到热导池（TCD）中去。与此同时，色谱开始计时，微机对色谱数据进行采集，在显示器 CRT 上半部显示随时间推移出现一幅相应的 GC 图谱，同时在下半部的 DTA 曲线上记下采集气样

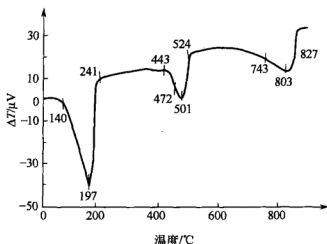


图 3-102  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (氩气下) DTA 曲线  
(标有 GC 取样的各温度值)

时的温度。

用同样的操作步骤可对 DTA 曲线上各个反应温度下的逸出气多次地、间断地采样进行 GC 追踪分析。采样完毕后在微机控制下输出一张如图 3-102 所示的一水草酸钙在氩气下依次标有 10 次采样温度的 DTA 曲线，其中第一个吸热峰区域的采样温度为 140℃、197℃和 241℃；第二个吸热峰区域为 443℃、472℃、501℃和 524℃；第三个吸热峰区域为 743℃、803℃和 827℃。

GC 峰处理过程中，发现第一个吸热峰 140℃所采集的气样只含有痕量的水分，在 241℃的 GC 谱图上未检出色谱峰，是因为该温度下脱水反应已趋向结束，故在图 3-103 中把上述两个色谱图删去，保留了其余八幅色谱图。

依据色谱图上的保留时间 (min)，就可定性色谱峰为何种成分。图 3-103 所示的八幅色谱图上各有一个色谱峰，其保留时间与原先在相同实验条件下标定的已知纯物质的保留时间相对照，可以确定在第一个吸热峰 197℃处截取的气样中含有大量的水分，其保留时间为 0.84min；第二个吸热峰的 443℃、472℃、501℃和 524℃处截取的 4 个气样中均含有一氧化碳，其保留时间为 0.48min 和 0.49min；第三个吸热峰 743℃、803℃和 827℃处截取的气样中均含有二氧化碳，其保留时间为 0.55min 和 0.56min。

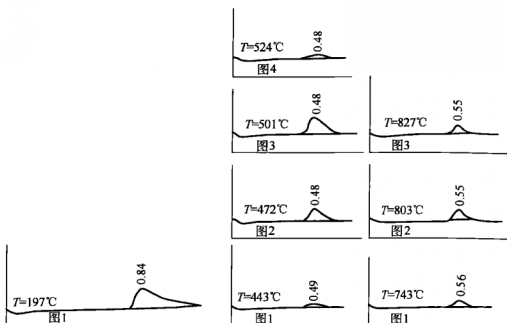


图 3-103  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (氮气下) 在线追踪逸出气分析的 GC 系列谱图

## 3.8 常用量热仪的分类和典型量热仪

### 3.8.1 量热仪的分类

量热仪的种类繁多,可按量热对象、操作类型和测量原理分为以下几类。

(1) 按量热对象分类 一类是测量单纯 PVT 变化过程热效应的量热仪;另一类是测量有化学反应或生物代谢过程热效应的量热仪。

(2) 按操作类型分类 第一类为等温量热仪,测量过程量热体系与环境的温度相同,依靠相转变时热电效应产生的热流来补偿达到等温。第二类为环境等温量热仪,用恒温夹套使环境保持温度恒定,量热仪本体与环境间具有较大的热阻,热漏一般不大,但要做适当校正。第三类为热导式量热仪,量热仪本体与环境之间用性能

注:本节所述量热仪参阅了相关仪器的产品说明书。

良好的热导体相连接,用热电堆检测温度变化,测得热效应。

(3) 按测量原理分类 按测量原理分为补偿式量热仪和测量温度差的量热仪两类。

① 补偿式量热仪 补偿式量热仪是对体系发生的热效应进行补偿,使温度维持不变,所补偿的能量等于被研究过程所吸收或放出的能量。补偿方式有相变补偿和电补偿。

补偿式量热的测定是把研究体系置于一等温量热仪中,研究体系与环境之间进行热交换时,两者的温度始终保持恒定,并且与环境温度相等。反应过程体系放出或吸收的热量是靠恒温环境某物理量的变化引起的热流给予连续补偿,使体系温度保持恒定。实验过程中,利用相变潜热、电-热、电-制冷效应来实现温度补偿。

a. 相变补偿量热: 设将一反应体系置于冰水浴中,其热效应将使部分冰融化或使部分水凝固。已知冰的单位质量熔化热,只要测得冰水转变的质量,就可求得热效应的数值。反之,反应体系发生吸热反应,也同样可以通过冰增加的质量来求得热效应。这种量热仪除了冰-水为环境介质外,也采用其他类型的相变介质。这类量热仪简单易行、灵敏度和准确度较高、热损失小。但热效应是处于相变温度这一特定条件下发生的。这类方法为确定热效应的环境温度提供了热化学数据,但也限制了量热仪的使用范围。

b. 热效应补偿量热: 对于一个吸热的化学或物理变化过程,可将体系置于一液体介质中,利用电热效应对其补偿,使液体介质温度保持恒定。这就要求电加热时,热损失可忽略不计,这时吸收的热量可由加热器所消耗的电压( $U$ )、电流( $I$ )和时间( $t$ )的精确测定直接求得。如果不考虑研究体系的介质与外界的热交换,该变化过程所吸收的热量可用公式计算,即

$$\Delta H = Q_p = \int U(t) \cdot I(t) dt \quad (3-65)$$

在这里,介质温度可根据需要予以设定,温度变化可用高灵敏度的温差温度计测定,电压、电流、时间的测定可用精确度高的仪器测量,只要液体介质恒温良好,热量的测定值就准确可靠。介质与外界的热交换,介质搅拌及其他因素的影响所产生的热量可以通过空白实验予以校正。



对于放热效应就要使用电制冷元件,利用帕提尔(Peltier)效应来补偿。在两种不同金属组成的回路上通一定电流,双金属的接点上将分别形成冷端和热端。帕提尔功率在两端的分配比例与电流大小有关。两端功率相等时的回路电流为  $I_0$ , 在某一小于  $I_0$  的工作电流  $I$  时,其制冷功率为  $P_{\text{冷}} = \eta I \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$ , 式中  $\eta$  称帕提尔系数,它与所用元件材料及工作温度有关。实际上,由于冷热端之间的导热,将使制冷效率低于计算值。这会给放热效应带来一定的测量误差。

② 温差式量热仪 测量温度差的量热仪又可分为两类,一类是测量体系温度随时间的变化;另一类是测量体系在不同位置的温度差,再利用电能或标准物质、标准化学反应,测量引起体系同样温度差所需的能量,从而获得体系的热效应。

在量热仪中发生的热效应,导致量热仪的温度发生变化,热量的测量可以用不同时间( $t$ )或在不同位置( $x_i$ )测得的温度差来表示

$$\Delta T = T(t_1) - T(t_2) \text{ 或 } \Delta T = T(x_1) - T(x_2) \quad (3-66)$$

a. 时间温差测量法:测定燃烧热所用的氧弹量热仪就是根据温度随时间变化的原理设计的。计算公式为

$$Q_V = C\Delta T \quad (3-67)$$

式中,  $C$  为热量仪的热容或水当量,它包括构成量热仪的各部件、工作介质以及研究体系本身。 $C$  与测量时的温度及温度差  $\Delta T$  有关,同时量热仪与环境水夹套的热交换不可避免,因此  $C$  必须用已知热效应的基准物质或用电能,在相近的实验条件下进行标定,并用雷诺曲线作图进行修正。

b. 位置温差测量法:体系的热效应以一定的热传递的形式向量热仪或周围环境散热,体系与环境存在温度梯度。同时测量两个位置的温度  $T(x_1)$  和  $T(x_2)$ , 由其温差对时间积分来计算热效应。

$$Q = K \int \Delta T(t) dt \quad (3-68)$$

式中,  $K$  为仪器常数,由标定求得。

### 3.8.2 典型量热仪

下面分别介绍几种典型量热仪。

#### 3.8.2.1 弹式量热仪

环境恒温式氧弹量热仪（又称氧弹式热量仪，简称氧弹）专门用来测定各种化合物的燃烧热。这类量热计的测量对象绝大多数为有机化合物。其核心部分是用以进行燃烧反应的氧弹。氧弹通常用不锈钢制成，可以承受很高的压力。可测量固态或液态可燃物。为帮助燃烧，需向氧弹内充以高压氧气，氧的压力一般为 2MPa 或更高。在实验时可用燃烧丝通过一定电流的方法点火，燃烧丝悬挂在可燃物上面并紧靠可燃物，通电后燃烧丝加速升温并发红，点燃可燃物并开始反应。

由热力学第一定律可知，恒容反应热  $Q_V = \Delta U$ ，恒压反应热  $Q_p = \Delta H$ 。用弹式量热计测得的燃烧热是恒容燃烧热（ $Q_V$ ），而一般热化学计算用的值为  $Q_p$ ，这两者可通过下式进行换算：

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \quad (3-69)$$

式中， $\Delta n$  为反应前后生成物与反应物气体量之差（以物质的量表示）； $R$  为气体常数； $T$  为反应温度，K。

在盛有定量水的容器中，放入内装有一定量可燃物和氧气的密闭氧弹，然后使可燃物完全燃烧，放出的热量通过氧弹传给水及仪器，引起温度升高。通过测量水在燃烧前后温度的变化值，可计算出恒容燃烧热，其计算公式为：

$$Q_V = -K(t_{\text{终}} - t_{\text{始}}) = -K \cdot \Delta T \quad (3-70)$$

式中，负号是指体系放出热量，放热时系统内能降低， $K$ 、 $\Delta T$  均为正值。 $K$  为可燃物等物质燃烧放热使水及仪器每升高 1℃ 所需的热量，称为水当量。水当量是由用已知燃烧热的物质（如苯甲酸）在量热仪中燃烧的始、终态温度测得。一般来说，对不同可燃物，只要每次的水量相同，水当量就是定值。除可燃物燃烧放出热量引起系统温度升高以外，其他因素如燃烧丝的燃烧，氧弹内  $N_2$  和  $O_2$  化合并溶于水形成硝酸等都会引起系统温度变化，在精确实验测量中，这些因素必须进行校正。具有恒定温度环境的弹式量热仪的结构示意图见图 3-104。

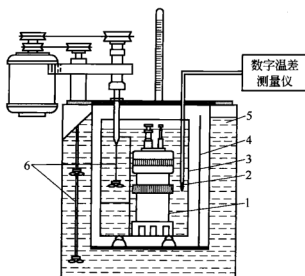


图 3-104 环境恒温式氧弹量热仪

1—氧弹；2—温度传感器；3—内筒；4—空气隔层；5—外筒；6—搅拌器

弹式量热仪有静弹和转动弹两种不同结构。旋转弹式量热仪的原理与静弹相似，只是盛弹体部分在测量时可以沿上下方向以及沿圆柱轴线转动，测量时须向转动弹加入一定量的水，使氧弹壁在转动后完全被燃烧产物的溶液洗涤且与气相达成平衡，以确保实验后所得到的是均匀的溶液以便于分析。旋转式弹式量热仪常用于含 Cl、Br、I、S、B、Si 和 P 等元素的化合物燃烧热的测量。氧弹通常用不锈钢制成，但若要测量含卤族等元素物质的燃烧热，则应在氧弹内壁衬钽，以防腐蝕。

### 3.8.2.2 等温量热仪

等温量热仪又分为相变等温、热电补偿等温和环境恒温 3 类。

(1) 相变量热仪 Bunsen 于 1870 年制成冰量热仪，它是典型的相变量热仪，冰量热仪的量热腔及其恒温外筒均由冰-水混合物充满。冰量热仪的本体和环境都处在相同的温度，当盛有反应试样的容器有一定热量放出时，量热仪的冰-水混合物吸收此热量，使部分冰转变成水，冰在融化时体积会膨胀，体积的变化值可由与冰-水混合物相连的水银柱测得。根据体积的变化值可求出融化的

冰的质量。再由水在凝固时的相变潜热求出反应过程热效应的数值。相变量热仪除用水为介质外，常用的介质还有二苯醚（熔点 300.1K）等。冰量热仪的示意图见图 3-105。

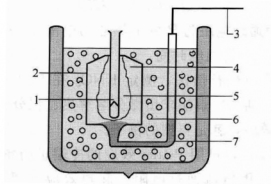


图 3-105 冰量热仪

- 1—样品容器；2—量热仪本体；3—毛细管；  
4—水；5—冰；6—冰-水混合物；7—汞

(2) 热电补偿量热仪 这种等温量热仪，不是用相变热进行补偿，而是利用热电效应进行能量补偿。实验采用绝热式测温量热仪，它是一个包括杜瓦瓶、搅拌器、电加热器和测温部件等的量热系统，示意图见图 3-106。若实验是一个吸热过程，可用电热补偿

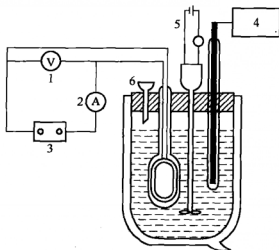


图 3-106 热电补偿量热仪

- 1—电压表；2—电流表；3—稳压电源；  
4—测温仪；5—搅拌器；6—漏斗

法，即先测定体系的起始温度  $T$ ，实验过程中体系温度随吸热反应进行而降低，再用电加热法使体系升温至起始温度，根据所消耗电能求出热效应  $Q$ 。

$$Q = I^2 R t = U I t$$

式中， $I$  为通过电阻为  $R$  的电热器的电流，A； $U$  为电阻丝两端所加电压，V； $t$  为通电时间，s。

例如，利用电热补偿法，测定  $\text{KNO}_3$  在不同浓度水溶液中的积分溶解热，并通过图解法求出微分溶解热、积分冲淡热和微分冲淡热这 3 种热效应，就是典型的例子。

对于放热反应，可用 Peltier 效应的冷端进行能量补偿，但对导体自身而言，因电流通过电阻引起热效应（即 Joule 热效应），Joule 效应与 Peltier 效应是相反的，一个为吸热，另一个为放热。Joule 热效应与电流的平方成正比，而 Peltier 效应只与电流的一次方成正比。因此，当电流大到某一极限值  $I_0$  时，两个效应的值相等，总的表现是冷端既不放热也不吸热。只有当电流小于  $I_0$  时，才能制冷；当电流量为  $\frac{1}{2} I_0$  时，制冷效果最显著。Peltier 效应的制冷作用受到材料及电流等多种因素的限制，一般说来，制冷量不大。

(3) 环境恒温的量热仪 这种量热仪的量热容器放置在恒温槽内，其量热容器的外壳直接浸没在恒温槽的恒温介质中，常用的恒温介质是水，量热腔外壳在整个测试期间始终保持恒温，外壳与量热容器间具有良好的隔热层。量热容器可用于无化学反应的物理过程热效应的测量，可用于测量化学反应过程的热效应，也可以用来测定液-液系统、液-固系统的反应热以及溶解热等。反应的热效应使整个热腔以及样品物的温度发生变化。反应量热计的加样装置可采用安瓿瓶，将待反应的试样装在封口的薄壁玻璃安瓿瓶中，当要进行反应时，将带有尖头的搅拌棒向下推以击碎装有试样的安瓿瓶，两种物质便立即混合并开始反应。此温升由热敏电阻感应测出，由体系的温升经适当控制后便可求出反应热。示意图见图 3-107。

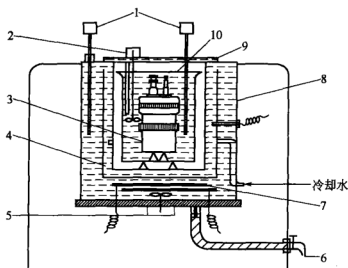


图 3-107 环境恒温的量热仪

- 1—数字温差测量仪；2—内筒搅拌器；3—氧弹；4—外筒搅拌器；  
5—外筒搅拌器；6—外筒放水龙头；7—加热板；8—外筒；  
9—水帽；10—内筒

### 3.8.2.3 绝热量热仪

理想的绝热量热仪是指在进行量热实验时反应体系与环境之间没有热量的交换。欲达到绝热可采用两种方法：一种方法是使量热腔与环境的温度完全相等，另一种方法是使量热腔与环境间的热阻为无穷大。在实际操作中，完全隔热是无法办到的。因而，绝热量热计均采用第一种方法，即使量热腔与环境温度尽可能一致，以达到近乎绝热的目的。在进行量热实验时，若试样释放热量，将会使量热腔整体温度升高。用绝热壁与量热腔之间的温差热电偶感测温度的变化，并传至控温系统，控温系统根据温差信号的强弱来控制安装在绝热外壳中的电加热器加热功率的大小，使绝热壁的温度也随之上升，与量热腔外壳的温度保持一致。在整个测量期间，控制绝热外壳的温度均不断地跟踪量热腔的温度，使两者尽可能保持一致，此外量热腔与绝热壁之间也具有良好的隔热层。因而在量热过程中两者之间的热交换是极小的，可认为基本上是在绝热条件下操作。但在实际实验中，控温系统不可能做到使量热腔与绝热壁的温度绝对地保持相等，总会有所波动，这种温度的波动总会带来少量

的热的交换。因此在对实验结果进行处理时，应对这少量的“热漏”进行适当的修正。绝热量热仪常用来测定物质的比热容，测量范围可从低温到高温。在低温范围内（10~350K），量热计的绝热外壳与量热腔之间常设有真空夹套，以减少因气体的导热和对流而带来的“热漏”。在高温范围内，产生“热漏”的主要因素是热的辐射，对流和导热的影响相对要小一些。其原理示意图见图 3-108。

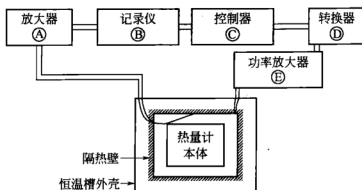


图 3-108 绝热量热仪原理示意图

### 3.8.2.4 热导式量热仪

Tian 于 20 世纪初首先提出描述热导式量热仪原理的基本方程——Tian 方程。后经 Calvet 的发展，使热导式量热计成为一种重要的现代量热手段。热导式量热仪在量热腔与环境（即恒温块）之间，不但不设置隔热层，反而设置经仔细设计的热通道，让反应系统释放的热量能通过热通道很快地传递给环境，并在热量传递的同时测量量热腔与环境间的温差，可获得反应过程的热效应。

热导式量热仪采用孪生式结构，两个结构完全相同的量热腔对称地安置在恒温块内，恒温块采用导热性能良好的材料如铜或铝合金制成。每个量热腔与恒温块之间均放置由几百对甚至上千对热电偶串联而组成的热电堆，以感测量热腔与环境（恒温块）之间的温差，两个量热腔的热电偶按反向连接，因而整个量热系统所感测到的是反应系统与参考系统间的温差。这种孪生式的结构，可以抵消因环境温度分布的改变和波动对量热腔所产生的影响，使整个量热计的基线稳定度大大提高，因而使仪器的灵敏度相应地提高。用作

感温元件的热电堆包含的热电偶数目很多，所以热导式量热仪对温差极为灵敏，可以感测出  $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{K}$  的温差，故这种量热计对热效应非常灵敏，通常设计成微量量热仪。

Wadso 于 1968 年设计出特别适合于生物系统和液相化学反应系统的微量量热仪，有水浴和空气浴两种，其基本原理仍是具有孪生结构的热导式量热仪，关于该仪器的情况后面还会详细介绍。

### 3.8.2.5 落入式量热仪

落入式量热仪的主要用途是测量从低温或常温到高温范围内物质的比热容和热量变。落入式量热仪通常由一台量热计和一个加热炉组成，其基本结构见图 3-109。落入式量热仪的量热腔一般用导热性能良好的金属（如铜或银）制成，以便使试样的热量能快速而均匀地传播出来。在进行量热测量时，首先用耐高温的金属细丝将试样及容器悬挂在垂直安装的管式炉中间，对试样进行加热。使其达到恒定的温度，然后使样品快速落入到量热仪的接受容器中，试样在冷却的同时使整个量热腔的温度升高，由量热腔的比热容和温升就可以求得试样的比热容以及热量变化。在试样下落的过程中，因辐射和对流的影响会有少量热量“泄漏”，应对这些因素进行适当的校正。落入式量热计一般用电能对量热腔的比热容进行标定。

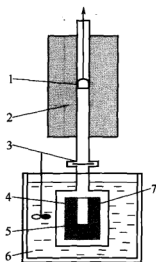


图 3-109 落入式量热仪  
1—试样；2—控温炉；3—开关；4—量热腔；5—金属块；6—恒温浴；7—温度计

落入式量热仪的量热部分可设计为相变量热仪、具有恒定温度环境的量热仪或者绝热式量热仪。其测量温度范围从  $800 \sim 3000 \text{K}$ ，用 Bunsen 冰量热仪与电加热炉组合在一块，测量温度可到  $1200 \text{K}$ ，如果采用石墨炉，测试温度范围可以扩展到  $2600 \text{K}$  甚至更高。

### 3.8.2.6 脉冲式量热仪

脉冲量热仪的量热方法是使被测试样通过大流量的脉冲电流，在短时间内加热到测试温度。试样暴露在高温下的时间极短（通常



短于 1s), 因此热传导、试样挥发和化学反应等因素所造成的误差小, 甚至可以忽略不计。因此对于极高温度范围的量热实验, 脉冲量热仪的测量结果比较准确。整个仪器由电脉冲回路和高速测量回路组成。其测温元件为热电阻、热电偶及光学高温计等。脉冲量热仪的测试温度范围可以高达 4000~5000K。另外其测试的压力范围也很宽, 其最高的操作压力可达  $1 \times 10^4$  MPa (约 100atm)。脉冲式量热仪的原理示意图见图 3-110。

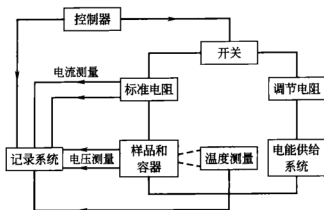


图 3-110 脉冲式量热仪的原理示意图

### 3.8.2.7 火焰热量计

工业上, 用火焰量热仪测定天然气、液化石油气等燃料的发热量, 可将其设计成带有自动记录、连续进行测量的分析仪器来监测样品燃料的燃烧热。其原理是将可燃气体以恒定的流量引入量热仪并进行燃烧, 反应放出的热量被另一股流速恒定的空气流所吸收。当这两股气体的流量固定时, 燃料的发热值与空气流的温升成正比。通过测量空气流的温升, 便可得到可燃气体的发热量。Rossi 首先设计出在常压下操作的火焰量热仪, 见图 3-111。

### 3.8.3 几种常见的微量量热仪

常见的几种微量量热仪分别是: 瑞典 Thermometri AB 公司生产的等温微量量热仪 (TAM); 法国 Setaram 公司生产的微量量热仪 (Micro DSC 111); 美国 Calorimetry Science Corporation 公司生产的等温微量量热仪 (IMC)<sup>[3]</sup>; 中国核工业部生产的微量量热仪 (RD 496)。

### 3.8.3.1 瑞典 Thermometri AB 等温微量量热仪

瑞典 Thermometri AB 公司是多年来从事等温微量量热仪产品的研究、生产、销售、服务的专业公司，其生产的 TAM 系列微量量热仪在全球拥有众多的用户。该产品早期的品牌为 LKB，1983 年品牌更名为 Thermometric，其主要产品系列有：TAM 2277 微量量热仪（thermal activity monitor）、TAM Air 八通道微量量热仪、TAM III 多通道微量量热仪。

(1) TAM 2277 微量量热仪 该量热仪为多用途的仪器，它是用一个 23L 的恒温水浴来进行控温的热导式微量量热仪，可同时安装 4 个独立的量热单元，可以支持 1~4 个通道同时进行不同类型的测量，工作温度在 20~80℃。它带有外部预恒温槽协助控温保证精度，24h 其稳定性优于  $\pm 0.0001^{\circ}\text{C}$ 。它既可用于微量量热，也可用于精密溶解量热。标准的 TAM 主机装配有纳瓦放大器，测量极限为  $\pm 2\text{nW}$ ，在此产品系列中还包括众多配件，可根据不同的需求进行选配，完成各种试验。

① 仪器原理与构造 该仪器是为连续检测各种过程的热效应而设计的，利用热流式热漏原理，在量热确定的容器中，热量出现流动总是有效地建立和环境的热平衡。由试样产生的热效应会引起温度的变化。因为当试样产生的热传递给环境时会引起温度变化，同时体系的热将由散热板导出，而热输出的量将通过靠近散热板的检测元件（热电堆）检出而给出一个电压输出。因而可测量试样的发热量，当没有热输出时试样将达到平衡，因而它的温度就将和环境温度一致，见图 3-112 和图 3-113。该仪器所观测的过程不限定于特定的反应，对于各种单项的参数和热输出测量都是很有用的。在大多数过程中，热输出常为正值，但也能检测出负的热输出，热量的常用单位为 J，单位时间产生的热量表示为热功率，以瓦特

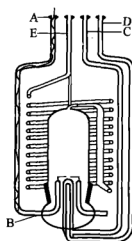


图 3-111 火焰量热仪的基本结构

A—二次氧气进口；  
B—二次氧进入燃烧室的小孔；C—氧气和可燃气体混合气进口；D—被燃气进口；E—气体出口

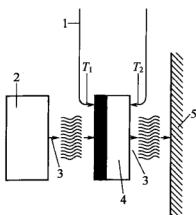


图 3-112 Thermometric 量热  
仪的基本原理

1—输出电压；2—试样；3—热流；  
4—散热板；5—热电堆

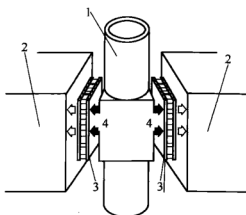


图 3-113 Thermometric 量热  
仪的热流原理

1—试样池；2—散热板；  
3—热电堆；4—热流

(W) 为单位,  $W = \frac{J}{s}$ 。该仪器的优点之一就是能直接测定热输出功率, 因为检测器的电压正比于试样输出的功率, 当然仪器先应加以校正 (校正可用基准物质标定或用电标定), 这样从检测器的输出电压就可直接得到试样的热输出。

热流的测量是通过和试样接触的热电元件 (热电堆) 感知温差后产生的热电势来测量的, 这个电压和功率的关系要进行标定, 为了降低其他效应的影响, 检测系统采用孪生探测器的示差法所测得的电压作为试样池减去参比池的电压差, 见图 3-114。

所有试样都是放在测量筒内进行测量的, 试样一般密封在不锈钢安瓿或玻璃安瓿中, 或由空心管把试样泵入测量筒中进行测量。安瓿由安瓿提升器降入测量杯内, 液体试样同样通过管流经测量筒。所以测量筒不论对液体试样或安瓿试样都可进行测量。完整的测量装置也包括有两个测量杯 (放试样和参比物), 两个标定用电阻和电导热性好的金属块, 它和测量筒有良好的热接触。每一测量筒有一个测量室, 共有 4 个测量室, 因此可同时进行 4 个不同的测量, 测量筒的基本形式是相似的。但对 25mL 安瓿的测量筒只有单一的检测器。

热量测量在测量筒下部的测量池内的测量杯中进行。试样产生

的热能流经导热片，然后传到水浴，并在电热元件上存在温度梯度，故产生相应的电压输出信号。试样和参比的电热元件采用对抗连接法（示差法），这样可消除非试样产生的热效应，见图 3-115。

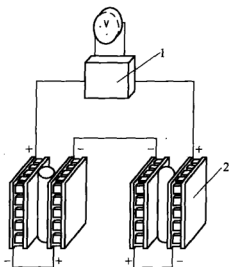


图 3-114 量热仪孪生测量原理示意

1—微分放大器；2—热电阻

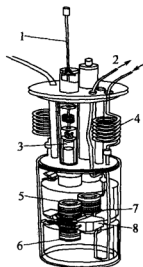


图 3-115 量热仪测量筒示意

1—安瓿提升器；2—试样口；  
3—不锈钢安瓿预热处；  
4—热交换管；5—测量杯；  
6—电子校准器；7—热电阻；  
8—金属块

该仪器是热导式量热仪，用水浴来控温，水浴温度调节控制单元安装在水浴下部活动底板的后面，包括所有的测量、控制电路；电阻控制旋钮在此单元的面板上，用以选择水浴的温度。水浴温度控制系统主要有 4 个部分，即外水循环器、预加热器系统、精细加热器系统和水浴温度调节单元。

外水循环器是保持水浴恒温的第一步措施，这一步使水的温度恒定在 $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ 以内，环流水是通过一螺旋热交换管在泵内进行热交换的，环流水和水浴内的恒温水是完全分隔开来的独立单元，一般环流水的温度比水浴温度低 $3\sim 6^{\circ}\text{C}$ 为宜。

预加热器系统主要是为了使精细加热器能保持在其最佳的功率水平上工作，预加热器是一个扁平形的片状加热元件，安装在泵室

后面。

精细加热器能使水浴温度恒定在 $\pm 0.0002^{\circ}\text{C}$ 之内，8h 不变，此加热器装在水浴出口管处。

水浴温度控制单元是由反馈回路分设的感应器比较器来控制的，有两挡不同的温差范围可用，即  $20\sim 50^{\circ}\text{C}$  和  $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。每一挡都有自己的传感器，温度由十进电阻调拨，以达到调温目的。

② 仪器测量方式 该仪器有 3 种测量方式，它们是安瓿法测量、流动法或停流法测量和流动混合法测量。

a. 安瓿法测量 有 3 种不同大小的不锈钢安瓿即容积为 1mL、4mL、25mL。容量为 25mL 的安瓿不需要用参比样，所以使用单一检测器的测量筒。安瓿用安瓿提升器放入测量筒上半部，待试样的温度达到并平衡一段时间（和水浴温度相同），然后把试样降落到测量杯中，参比样的安瓿用完全相同的方法处理，然后测量检测器的输出即可，见图 3-116、图 3-117。

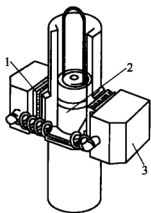


图 3-116 安瓿测量

1—热电堆；2—不锈钢安瓿；  
3—金属热块

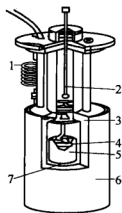


图 3-117 单通道测量筒

1—干气体净化管；2—安瓿  
提升器；3—热块；4—4mL 安瓿；  
5—测量筒；6—不锈钢体；  
7—热电堆

b. 流动法或停流法测量 当被测量试样是液体时，液体可以用蠕动泵从外面输入到测量杯中去，在液体流到测量杯之前，它先流经螺旋管，以使液体达到预定温度的要求，达到平衡后才到检测

器内进行测量,检测器输出的信号和流速有关,因为流速变化实质上是试样流过容积的变化。

若静止测量液体试样,同样可以用该仪器,只不过把试样由蠕动泵打入测量杯中,使液体在静止情况下测量即可,此法称为停流法,见图 3-118。

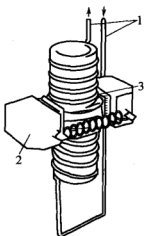


图 3-118 流动测量

1—流动管; 2—金属热块;  
3—热电堆

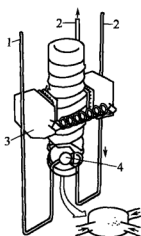


图 3-119 流动混合测量

1—输入流动管; 2—输出流动管;  
3—金属热块; 4—混合流动池

c. 流动混合法测量 两种不同的液体在测量杯底部的混合池内混合,然后通过一个螺旋管流出,混合池有收敛式的进口管以加强混合效果,混合液是绕测量杯外边流出,见图 3-119。

③ 技术指标 Thermometric TAM 2277 纳米级微量量热仪的技术指标如下:

通道数	可选配 1~4 个通道
操作温度范围	20~80℃
恒温装置的温度波动范围	(25±1)℃±0.0001℃
最大试样体积	1~24mL (可选配)
操作电压	110V/220V±10%, 50Hz/60Hz
测量范围	3~3000μW
检测限	0.1μW
短期噪声	<±0.15μW

超过 24h 的基线	漂移 $< 0.2 \mu\text{W}$
时间常数 (4mL)	$< 300\text{s}$
周围环境温度范围及稳定性	$(4 \sim 30)^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C} (24\text{h})$
湿度	$< 65\%$ (相对湿度)
能量消耗	$300\text{V} \cdot \text{A}$

④ 主要实验类型及研究领域 主要实验类型有：安瓿测量，观测物理和化学的稳定性、兼容性；相对湿度注入实验，观测湿度对物理、化学反应过程的影响；滴定实验，研究物质的配位拟合及分子间的相互作用；溶解热测量；液体-液体、液体-气体的流动混合实验。

主要研究领域：生命科学、药品研究、材料科学、普通化学。

(2) TAM Air 八通道微量量热仪 TAM Air 八通道微量量热仪与传统 TAM 2277 热导式微量量热仪用水浴控温所不同的是，TAM Air 通过循环恒温空气来控制体系温度，其特点主要体现在输出数据的自动化和制冷系统的简易化。

该仪器有 8 个通道，采用安瓿法进行测量，可以同时测量 8 个不同的试样，也可以在配装滴定单元后进行滴定实验。该仪器的精度为  $\pm 10 \mu\text{W}$ ；工作温度为  $5 \sim 60^\circ\text{C}$ ；恒温稳定性为  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ ；检测极限为  $2 \mu\text{W}$ 。

① 仪器原理及构造 该仪器是一种热导式量热仪，根据热流原理，使试样因物理变化或化学反应所产生的热迅速流向维持在恒温的环境。仪器中每个通道包括两个测量筒（A 为试样，B 为参比），其中有两个赛贝克热传感器，一个在试样筒下面，另一个在参比筒下面。试样和环境之间温差引起的热交换主要通过热流传感器，相应地在该传感器中形成一个正比于热流速度的电势信号。参比中装有热容相同的试样物质，二者实行孪生式对接，以便消除因外界温度波动产生的噪声。

该仪器与传统导热式量热仪用水浴来控温不同，它是通过循环恒温空气来控制体系温度。外面是一个绝热层，用来维持系统内部的稳定，其内部的温度控制是通过一个连接控温棒的铂耳模块来实现的。铂耳模块的作用是根据来自探温棒的信息加热或制冷（制冷用半导体制冷）。当探测棒检测的温度低于设定的温度时，铂耳模

块就开始加热，反之则开始制冷。量热单元用一个矩形钢制盒子装着，它和铂耳模块之间有一个风扇，用来使体系内的空气不断循环以维持整个体系的温度。

② 测量方式 可分为安瓿法测量和滴定法测量。

a. 安瓿法测量 试样放在体积为 24mL 的玻璃安瓿中，参比物同样放在另一个 24mL 的玻璃安瓿中，把试样安瓿放在 A 测量筒，参比物安瓿放在 B 测量筒。安瓿用安瓿提升器放入测量筒上半部，待试样和参比物的温度达到平衡（和空气浴温度相同），把试样和参比安瓿降落到测量杯中，然后测量检测器的输出即可。

b. 滴定法测量 该测量单元可以单独配装。滴定单元包括 24mL 玻璃安瓿和注射器、搅拌器等部分。在玻璃安瓿中放入一种试样，在注射器中放入另一种试样，当预热达平衡时，把注射器中的试样按一定数量滴入玻璃安瓿中的另一试样中，然后进行搅拌，以利于反应。仪器可以自动记录这一过程的热效应。

③ 技术指标 该仪器具有如下技术指标：

通道数	可选配 1~8 个通道
操作温度范围	5~60℃
温度波动范围	0.02℃
操作电压	110V/220V±10%，50Hz/60Hz
测量范围	60mW、600mW 满量程
检测极限	2μW
精度	±10μW
超过 24h 的基线漂移	<±20μW
短期噪声	±2μW
时间常数（20mL 水）	<500s
周围环境温度范围	20~30℃
周围环境温度稳定性	±1℃
湿度	<65%（相对湿度）
能量消耗	300V·A

④ 主要用途及研究领域 可应用于水泥的水合作用、小动物的新陈代谢、发酵过程（例如牛奶）、环氧树脂的愈合过程、干电池的能效及寿命值、食物材料的微生物退化等。



(3) TAM III多通道微量量热仪 该仪器是在 TAM 2277 的基础上推出的新一代产品。此产品的性能指标与 TAM 2277 相似,该仪器比 TAM 2277 有许多的新特性:高灵敏度以及超强的稳定性;在原有等温测量的基础上,增加了步进式升温测量以及连续慢升(降)温扫描模式;在热导式的基础上增加了功率补偿模式;多试样测量,最多可同时测量 48 个试样;多用途性,在一台仪器上可同时做不同类型的实验;主机一体化设计,友好操作界面;全新开发的 TAM Assistant 软件,可控制实验并对实验数据进行分析评估。主要实验类型和用途及研究领域与 TAM 2277 相同。

(4) 仪器常见故障及注意事项 微量量热仪有不同的测量方式,所以不可能很容易地预测各种故障。找寻故障所在的第一步是按仪器的技术性能对它进行运行检验。这类仪器的主要问题常是出现在测量试样和仪器周围的环境上。假若仪器达不到其运行的技术要求,而使用者又找不出出现故障的原因,则应请厂家服务人员来排除其故障。下面根据 DVM(直流电压表读数)和指示灯的情况来判别故障的所在。

①“READY”指示灯不稳定 问题可能出现在放大器或测量筒部分,它可能与操作或人为条件有关。

②“READY”指示灯定时闪灭(约每分钟一次)这时若泵的故障指示灯不亮,应检查外环流水器的水平面,或检查由外流水器接至 TAM 2277 的导管是否打折、阻塞,或检查外环流水器温度是否稳定,或检查 TAM 2277 水浴内水的流动是否流畅;假若故障指示灯闪烁,此时浴温可能少许波动或水流不畅。若此现象出现在仪器开动之后或泵停止一段时间之后,几个小时后会自动变好;若不好转,可能是泵本身有问题。

③“READY”指示灯不定时地无规则闪烁 此时故障可能像上面②所述的情况,但情况可能不那么严重,同时应进行其他检查。

④“READY”指示灯稳定而在 DVM 指示的两部分温度升高 若预热和精加热器的功率为 0,应检查外部环流水泵和温度调节器是否有故障;若预热和精加热器的功率在 100%上,应调整它们的功率位置。

⑤ “READY” 指示灯稳定而在 DVM 上所指示的两部分温度不上升 这时若温度不低于设定的温度，并且预加热和精加热器功率在 100% 处，这时应检查外环流水的设定功能或检查这两个加热器。

### 3.8.3.2 法国 Setaram 公司生产的 Micro DSC 111 微量量热仪

法国 Setaram (塞塔拉姆) 公司生产的 Micro DSC 微量量热仪，是根据法国化学家 K. Calvet 教授提出的热导式微量量热仪原理设计的产品，早年型号为 C 80，近年来生产出 Micro DSC 系列高灵敏度微量量热仪，该仪器是普通热分析仪、量热仪无法代替的，它既有热分析仪的功能，又有量热仪的功能。该仪器是在 Micro DSC 111 型上经过结构简化及一体化后所生产出的新型系列仪器，仪器特点是体积比原先小，其外部水浴与仪器合为一体，使整个仪器的温度适用范围更宽 ( $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ )，但灵敏度略低于 Micro DSC 型。而且只有标准、混合及安瓿用 3 种试样池。

(1) 仪器的原理及结构 Micro DSC 111 是由 32 位专用计算机控制系统对其进行恒温、升温、降温控制。扫描速度为  $0.001\sim 1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。由于它的镀金量热块导热性能非常好，所以其长时间恒温稳定性为  $0.001^{\circ}\text{C}$  左右。该仪器可以作普通的差热扫描降温用，具有超恒温稳定性和超慢速扫描特征。该仪器的加热 (制冷) 系统是由与量热块结为一体的半导体加热 (制冷) 器组成。当半导体器件通入正方向电流时为加热状态，当通入反方向电流时为制冷状态。因本身制冷系统可达到室温以下， $0^{\circ}\text{C}$  或加入外循环水浴可达最低温度  $-20^{\circ}\text{C}$ 。

Micro DSC 111 的检测系统不是由普通 DSC 的单热电偶或单铂热电阻组成，它是由特制的卡尔维环绕热电堆组成的检测器，分别把整个试样池和参比池包围起来，可以把几乎所有的热变化 (95% 以上) 全部检测出来，因此它的精密度及模拟重复实验的准确度都较高，可以作为微量量热仪进行实验。

微量量热仪 DSC 111 的量热块是由导热性非常好的镀金量热块制作的，见图 3-120。该仪器分几个部分组成，各部分的作用如下。

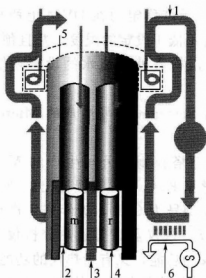


图 3-120 微量量热仪的原理结构

1—量热块外部热循环交换系统；2—镀金量热块；3—ALVIT（卡尔维）热流型多组热电偶检测装置（热电堆）；4—试样（r）-参比池（m）；5—外部液体（气体）引入热稳定装置；6—外部恒温循环水浴

① 量热块外部热循环交换系统 把量热块的热量与进行热交换的外界空气或恒温水浴隔开，以便减少外界环境对其内部测量的影响。

② 镀金量热块 该金属热块的作用是把加热、冷却的温度非常好地传给试样与参比池。

③ ALVIT（卡尔维）热流型多组热电偶检测装置（热电堆） 热堆的作用是把试样与参比物的微热量变化检测出并转为电信号输出，同时把量热块热量传给试样-参比池。

④ 试样-参比池 由两个体积、形状完全一样的特殊耐腐蚀合金材料制成。还有多种不同类型试样池以适用于不同应用领域的需要。

⑤ 外部液体（气体）引入热稳定装置 当需要外部液体（气体）流入试样-参比池（循环）时，该装置可使其进入试样-参比池前进行热稳定，以减少外界与试样-参比物之间的温差影响。

⑥ 外部恒温循环水浴 在仪器需用于  $0^{\circ}\text{C}$  以下实验时必须选用，用于  $0^{\circ}\text{C}$  以上时可以提高仪器稳定性，减少环境温度的影响。

(2) 仪器测量方式 该仪器由多种专用实验用试样池组成, 分别为标准池、液体(气体)循环池、液体比热容池、混合池、安瓿试样池和焦耳热效应检验池 6 种池。

① 标准池 该池用特殊耐腐蚀材料 Hastelloy C 制成, 它比不锈钢材料硬而且耐腐蚀性高几百倍, 可承受强酸(不包括硝酸溶液)、强碱溶液, 寿命基本上是永久性的。该池设计为密封型, 其内部可承受的最大压力为 20atm ( $1\text{atm}=101325\text{Pa}$ )。

做固体试样实验时, 其参比池通常是空的(空气); 做固体试样水溶解实验时, 通常要先放固体试样至底部, 然后缓慢地用滴管沿管壁加入溶液, 并且不能晃动使其缓慢溶解。做液体试样实验时, 参比池一般要放置同试样相同体积的二次蒸馏水。

② 液体(气体)循环池 液体(气体)循环池分单循环池和混合循环池两种。单循环池液体为外部进入后至试样池底部向上循环至试样池上部外部出口。混合试样池为两种不同液体进入试样池上部后开始混合, 其混合液从试样池下部输出至外部出口。

单循环池可以用于一种单一液体循环, 可以在循环过程中从外部不断改变溶液浓度配比或加入另一种液体看其混合后的变化。还可以事先在试样池内放入固体、液体、粉末状试样, 在所需温度条件下再从外部引入液体或气体进行混合循环, 从而可观察循环、混合溶解等过程对试样的影响。

混合循环池主要用于两种液体(也可适用于气体)在试样池内混合。两路液体可以在外部被改变浓度或停止一路输送以求得不同混合或不混合时的不同热效应的变化。

为避免流动扰动对检测的影响, 严格说在试样池与参比池间应该以同样的流速输入试样及参比物。做循环实验时, 需加入循环温度稳定盘, 否则外部液体直接进入试样池, 将会产生较大的扰动(随温差及流速不同而影响不同), 以致影响实验数据结果的准确性及稳定性。

③ 液体比热容池 该池是一个封闭的、内部体积为 1.3mL、专用于测液体比热容的。实验时参比池总是空的(空气), 但试样池输出端要接入 1.5m 高的悬空细管, 输入端用专用 5mL 注射器向试样池内注入所测液体, 直至 1m 高的输出管流出液体为止。注

射器内应保留约 1mL 液体并保持在整个实验过程中不动。实验时应首先做空白实验一次，然后再在试样池内充液后做一遍试样实验。所得两次结果用软件相减后可由公式计算出比热容值。

④ 混合池 混合池可以做液-固、液-液等混合实验并有混合搅拌功能。将实验用固体或液体试样放入试样池内下部，其上部小池内可以由注射器注入另一种液体试样。在参比池内什么都不放或只在上部小池内放入液体试样。当达到所需实验条件后，从外部同时按下试样及参比池压杆，使由密封橡胶圈封闭的试样池向下打开，液体流入试样池内同另一种物质混合。在混合期间，可用双手同时来回转动试样池和参比池压杆，使下部带凸槽密封压杆的底部起搅拌器作用，加速试样混合。

⑤ 安瓿试样池 该试样池是专为放在安瓿瓶内的固体或液体试样与其他试样混合或稀释反应而设计的。将已封好的小体积安瓿玻璃瓶放入试样池内，并预先放置另一种需混合的固体、液体试样。在达到所需的工作条件后，将试样池和参比池压杆同时按下，打碎安瓿瓶，从而得到两种物质混合或稀释后的反应曲线。参比池内可以是空的，但最好放入同样参比物（蒸馏水）的安瓿瓶，实验时同时打碎两个安瓿瓶。

⑥ 焦耳热效应检测池 校正实验内密封有标准铂热电阻（试样与参比池完全一样）。当由外部输入标准电压和电流时，按照焦耳热功率公式，放出标准热量以标定仪器，用标准焦耳检验池配合焦耳校正仪可使仪器的热量标准非常准确稳定，不受外界条件影响，其结果远优于用标准试样方式所校验的仪器，而且可以连续地在整个仪器温度范围内进行校验。

(3) 技术指标 Micro DSC 111 出厂时已由厂方进行了常用升温速度下的温度和量热值校正，使其完全达到精度指标。

操作温度范围	-20~120℃
恒温装置的温度波动	±0.001℃
最大试样体积	1.3mL
最佳使用温度	85℃
检测极限	5μW
灵敏度	±0.2μW

(4) 主要实验类型及研究领域 Micro DSC 111 (微量差式扫描量热仪) 既可用于研究试样的变温热分析, 也可进行等温效应的准确测量, 具有一机多用的功能, 应用领域十分广泛。在等温热测量方面的应用主要有: 药物-赋形剂配伍性、不稳定物质的稳定性、药物产物的稳定性、细菌繁殖、发酵作用、酶反应、混合图谱、生热作用等。

(5) 使用仪器时的注意事项 应注意以下事项。

① Micro DSC 111 可以长期连续在最低温度下工作。超过  $90^{\circ}\text{C}$  以上的实验温度时, 总的测量实验时间应不超过 30min。如果高温下超出所规定的时间, 控制器会检测出错误并自动以  $1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  最大速度使其降到  $25^{\circ}\text{C}$ 。

② 在低于  $0^{\circ}\text{C}$  以下时必须使用保护用干燥氮气, 以避免量热块周围凝结水蒸气损坏仪器。在通常实验中也应该使用氮气, 可以使加热更均匀并减少扰动影响。在实验停止并降到室温后可关闭保护气体。

③ 外循环水浴在仪器工作范围为  $0\sim 120^{\circ}\text{C}$  时, 应设置恒定冷却循环温度为  $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。再需达到  $-20^{\circ}\text{C}$  时, 应使水浴温度恒定在  $3^{\circ}\text{C}$ 。注意一定要先使水浴温度恒定在上述温度范围时才可开始实验。

④ 循环池、比热容池、混合池和安瓶瓶池最高使用温度为  $85^{\circ}\text{C}$ 。超过此上限温度时, 将可能永久损坏此类试样池。所有试样池取出或放入均应在室温环境下进行。

⑤ 当量热仪不小心进入水或试样后, 可以用少许溶剂 (如酒精、丙酮) 清洗后加热干燥。干燥程序为以最大速率从室温升到  $85^{\circ}\text{C}$ , 降到  $50^{\circ}\text{C}$ , 再升到  $100^{\circ}\text{C}$ , 再降至  $50^{\circ}\text{C}$ , 最后降至室温后停止。

⑥ 取试样池盖及清理试样池及换橡胶圈时, 可以用手或仪器所带专用康铜镊子, 避免用不锈钢或其他硬质镊子, 以保护镀层及试样池。

### 3.8.3.3 美国 Calorimetry Science Corporation 生产的 CSC 4400 等温微量量热仪

CSC 4400 等温微量量热仪 (IMC) 是由美国 Calorimetry Sci-

ence Corporation 生产。该仪器由测量单元和恒温浴槽组成。测量单元是一个铝制筒，放在恒温浴槽中。该仪器在 24h 可稳定温度为  $\pm 0.0005^{\circ}\text{C}$ ，检测极限为  $\pm 0.1\mu\text{W}$ 。

(1) 仪器原理及结构 CSC 4400 等温微量量热仪是由测量单元和恒温系统组成。测量单元是一个测量通道热量的铝制测量筒，当发生在一个测量筒的任何过程产生或吸收热量时，它会与恒温的浴槽全部交换热量，使在试样中的热量变化和浴槽之间温度不同，安装在试样和铝片组之间的热电传感器会产生与温度梯度成比例的电势差，这一温度梯度直接与热量相关。

当用一个参比单元来校正电子噪声和由于浴槽中的温度波动而产生任何热量时，仪器的两个测量池（试样池和参比池）的不同信号与从试样自身产生的热量是相符的。CSC 4400 等温微量量热仪的恒温浴槽是由一个 44L 的浴槽和一个等温控制器所组成，低温（ $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ ）等温热量仪配有一个 7238 型浴槽，中温（ $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ）和高温（ $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）配有 6238 型浴槽。

该仪器由以下几个部分组成。

① 测量单元 测量单元是仪器中进行热量测量的部分，标准的测量单元有两个或四个直径 1.5in、长 2.88in（1in=2.54cm）的测量筒或测量池，其他测量池的尺寸和形状是根据需要而设计的，测量单元附在恒温浴槽盖上，装在浴槽内。

② 盖和支通道 进口盖是用塑料盖盖在测量通道的进口管子上，每个通道都有一个盖子。支通道是镀有不同层次的铝的镍平板制成，标准的测量单元每个通道都有 3 个支通道。

③ 进口盖工具 进口盖工具是一根直径 1/8in、长 14in（1in=2.54cm）的不锈钢杆，用来插进支通道中。

④ 恒温浴槽 恒温浴槽由一个浴槽和一个等温控制器组成，用来控制调节实验温度。

(2) 仪器测量方式 CSC 4400 等温微量量热仪有两种测量方式：滴定测量和混合流动法测量。

① 滴定测量 滴定测量装置包括：两个哈斯特莱镍基合金配件，一个附属电子控制器，一个滴定管驱动器，两个滴定管注射器（1.0mL 和 2.5mL），两个搅拌器，两根聚四氟乙烯的输送管。

滴定测量时先将一根电线从附属电子控制器连接到搅拌电机上,另一根从附属电子控制器连到滴定管驱动器上。搅拌器从池子底部插入向上穿过支路直到穿出进口盖的顶部,然后连在搅拌电机上,确定搅拌器不会碰到池子的内壁。要滴定一种试样,必须将装有试样的器皿装置放入量热仪,把注射器插到滴定管支架上,并吸满滴定液,准备完毕并恒温之后,把滴定液滴入试样中,仪器开始记录热效应。

② 混合流动法测量 混合流动法测量装置包括:一个哈斯特莱镍基合金的混合流动反应池,一个哈斯特莱镍基合金流动吸附池,一个附属电子控制器,两个高压力、低容量的蠕动泵,两个搅拌器,两个 3.0mL 玻璃吸附底座筒,一个反向压力调节器。

混合流动测量时把混合流动池和流动吸附池都放到等温微量量热仪中,流动吸附池作为参比池,混合流动池作为试样池。把一根细管从其中一个泵的出口连到流动设备的入口 A 上,另一根细管从第二个泵的出口连到流动设备的入口 B 上,第三根细管从流动设备的混合出口连到反向压力调节器的底部。在蠕动泵上设置流动速度,使要在量热仪中混合的溶液装进容器,在开始实验前确保等温微量量热仪和附属设备都达到平衡,然后开动蠕动泵,使溶液进入混合流动池,仪器记录混合流动时的热效应。

(3) 技术指标 该仪器 7238 型的技术指标如下:

工作温度范围	-40~80℃
恒温装置的稳定性	±0.0005℃
时间常数	±150~300s
灵敏度	0.1μW
准确度	±0.5℃
电功率	2400W

(4) 主要实验类型及研究领域 CSC 4400 恒温微量量热仪可进行等温热效应的准确测量,也可进行滴定和流动混合法实验。该仪器已广泛应用于生物学、生物化学,尤其是复杂生物体系的新陈代谢研究。主要研究领域有:药物(储藏期限、分解反应、水合结晶、赋形剂适用性),化学制剂(稳定性、适用性、水合、热危害性),爆炸物(储藏期、危险性估计、分解机理、适用性、稳定



性), 表面化学 (润湿溶质吸附、表面积、酸/碱、光化学), 生物/微生物 (植物、动物的细胞代谢, 生长速度, 药物和代谢产物的相互作用, 发酵, 呼吸作用, 光合作用), 其他材料/反应 (金属腐蚀、纸张变旧、聚合物、颜料、催化剂) 等。

(5) 注意事项 使用仪器时应注意如下事项。

① 等温微量量热仪至少需要  $20\text{cm} \times 44\text{cm}$  的地面空间, 这样一个空间应该靠近实验台, 以便于使用像控制电子设备、监测器等各种各样的量热仪的附件。

② 仪器在实验过程中, 环境温度偏离应该不超过  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 不应该直接放在加热或冷却的通风通道口处。

③ 仪器需要接地单相电源和 3 根导线的电缆线, 操作电压和频率决定于工作单元, 典型的是  $115\text{V}$ 、 $60\text{Hz}$  或是  $230\text{V}$ 、 $50\text{Hz}$ 。

④ 仪器在低于室温的情况下运行时, 需要用干燥净化的气体来防止系统内部灰尘的污染, 用氮气或氩气都可以。

⑤ 浴槽中的浴液选择, 如果仪器在  $5\sim 80^\circ\text{C}$  之间运行, 水是最好的液体, 其他温度通常要求乙二醇和水的混合物或者是油。用水的时候可加抗微生物剂防止藻类在水中生长, 特别注意一定不要将液体弄到量热仪测量系统内。

⑥ 调节量热仪的水浴温度时, 如果使用了辅助降温水浴的话, 辅助降温水浴的温度要比量热仪设置的温度低  $5\sim 10^\circ\text{C}$ 。

⑦ 在量热仪内使用的任何绝缘材料必须是不发热的, 这些绝缘材料的任何化学或热降解都是不能接受的, 因为这些过程会产生可测量的热效应。

#### 3.8.3.4 中国产 RD 496 型微量量热仪

中国核工业部第九研究院五所生产的 RD 496 微量量热仪是根据 Tian-Calvet 原理制作的热导式量热仪。该仪器有极高的灵敏度, 能检测微瓦级热流, 即相当于  $10^{-6}^\circ\text{C}$  级的温差。仪器有良好的稳定性, 实验温度范围较宽, 从  $-196\sim 200^\circ\text{C}$ , 能较快地达到热平衡状态。仪器配用的反应池尺寸适中, 较易设计成各种反应所需的结构, 也容易实现反应中必需的某些动作。仪器有良好的密封性, 量热部分气氛可人为控制, 适应于测量记录实验过程中热量的变化, 并特别适用于测量微小的、缓慢的热量变化。

(1) 仪器原理与结构作用 RD 496 型微量量热仪由主体、温度控制部分、能量标定部分、实验记录部分、真空部分、反应器等部分组成。

量热仪主体中的量热单元由两个对称性很好的热电堆和量热容器组成，热电堆以示差方法连接。当主体温度恒定时，两个量热单元的内、外界面则维持一个恒定的热流，此时在两示差热电堆上产生的热电势值大小相等、方向相反，示差电势等于零。若在两个量热单元中分别放入盛满参考物和待测物的试样时，在主体温度恒定且试样没有发生任何明显变化前，示差电势始终为零或者维持在某一恒定值。但是当实验试样发生物理或化学变化后，测量单元内外界面之间的热流量就要高于（放热反应）或低于（吸热反应）参考单元，用记录系统连续地记录出热电势随时间变化的曲线和曲线下的面积以及所对应的温度，作为研究该过程的热化学和热动力学依据。

热流探测器是装在热室与匀热块之间由 496 对热电偶构成的热电堆，见图 3-121。热电堆以量热室为内界面，以匀热块为外界面，并且均匀而且严密地包裹着量热室，这些热电偶在制作时严格地注意了一致性，分布极均匀。当试样有热量变化形成热流通过热电堆时，根据牛顿导热定律有：

$$T_i - T_o = \frac{\Phi}{\rho} \quad (3-71)$$

式中， $T_i$  为内界面温度； $T_o$  为外界面温度； $\Phi$  为热流； $\rho$  为热流探测器的热导率。

由于热电偶的热电效应（Seebeck 效应），使热电堆产生热电势，每对热电偶的电势  $e_i = \epsilon(T_i - T_o)$ ，式中， $\epsilon$  为热电系数，由材料性质确定。

在反应池中由于试样装料及反应不均匀性， $T_i$  并非处处相等， $T_o$  则是匀热块的温度，可认为各处是相等的。

热电堆的总热电势：

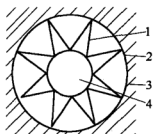


图 3-121 热流探测器示意

1—热电堆；2—外界面；  
3—内界面；4—量热室

$$E = \sum_{j=1}^{496} e_j = \sum_{j=1}^{496} \epsilon_j (T_{ij} - T_o) = \sum_{j=1}^{496} \epsilon_j (\phi_i / \phi_j) \quad (3-72)$$

式中,  $\phi_j$  是通过  $j$  面的热流量。

由于在制作中严格保证了  $\epsilon_j$  与  $\rho_j$  的一致性, 故可得:

$$E = \sum_{j=1}^{496} \epsilon (\phi_j / \rho) = \frac{\epsilon}{\rho} \sum_{j=1}^{496} \Phi_j = \frac{\epsilon}{\rho} \Phi \quad (3-73)$$

由此可见热电堆的电势正比于试样、参比池与匀热块间的热流, 并不要求反应池中温度严格相等、通过热电堆的热流处处均匀。

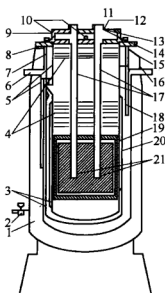


图 3-122 RD 496 型量热仪结构示意图

- 1—外保温腔; 2—真空阀;
- 3—内炉筒; 4, 5—热阻片;
- 6—氮气出口; 7—快速降温阀;
- 8, 11, 12, 14, 15—密封圈;
- 9—盖加热板;
- 10—盖温探测; 13—配电盘;
- 16—液氮入口;
- 17—量热通道; 18—液面探测器;
- 19—匀热块;
- 20—加热筒; 21—热流探测器

在 RD 496 中, 热电堆有较大的  $\rho$  值, 因而内外界温差也很小, 所以在测量中试样因放热(吸热)引起温度变化是极小的。因为 RD 496 有极高的灵敏度, 所以环境、实验条件带来的影响都使热电堆检测到由此引起的寄生热流, 仪器装有两个性能十分一致的热电堆, 反相串接, 以抵消寄生热流的影响, 同时由于两个热电堆的示差接法也提供了进行两种试样同时进行比较的可能性。

仪器结构示意图见 图 3-122、图 3-123, 分别叙述如下。

外保温腔是一个双层密封的杯形圆筒, 夹层中填充有优良的保温材料, 腔内气体通过真空阀与外部联系。内炉筒是一个多层杯形圆筒, 它依靠密封圈与外保温腔密封配合, 内炉筒底部有小孔, 在快速降温时可打开快速降温阀使液氮流入内炉筒的夹层内使降温过程加速, 筒体上部有多层热阻片以利保温。内外炉筒之间的空腔为液氮腔, 有液氮入口及氮气出口, 与外部相通。

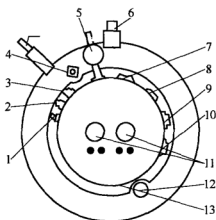


图 3-123 RD 496 型量热仪示意顶视图

- 1—炉腔排气；2—排气口；3—进气口；4—CZ 面；5—炉腔真空；6—氮气出口；  
7—CZ1 测量；8—CZ2 盖控温；9—CZ3 测温；10—CZ4 加热；11—量热通道；  
12—快速降温；13—配电盘

量热部分依靠的配电盘将整个量热部分悬挂在炉体中央，由密封圈完成量热部分的密封，以利于构成理想的实验气氛。在炉体中心部位是悬挂着的电加热筒包裹着的匀热块，它们通过量热通道与上部相通，上下之间有多层热阻片隔热以利保温。加热筒上绕有电热丝，加热加热筒，使匀热块能均匀地升温。匀热块是一个有很大热容及良好导热性的金属块，它为热流探测器提供了作测量用的外界面。匀热块的温度由加热筒严格地控制。“测量”和“参考”两个热流控制器对称地安装其中。匀热块上还装有测温铂电阻，以测量匀热块的温度。

(2) 仪器测量方式 仪器可用于热分析进行比热容等材料参数测量、高聚物结构研究等，关于这方面测量参见热分析。仪器可用于恒温下量热测定，不论何种热量测量，一般都应将试样放入试样池内，再将试样池放入量热室中。关于这方面的测定可参考瑞典产 TAM 2277 中安瓿法测量方式。

(3) 技术指标 该仪器的指标如下：

实验温度	-196~200℃
恒温下温度稳定性	优于±0.001℃/h
程序线性升、降温	0.1~5℃/h
检出功率范围	2μW~1W

检出能量下限	200 $\mu$ J
灵敏度	50~70 $\mu$ V/mW
基线稳定性	$\pm 2\mu$ W/24h
复现性	$\pm 0.1\%$ (相对标准偏差)
响应时间常数	约 250s
线性升、降温对基线影响	0.4 $\mu$ W/ $^{\circ}$ C
最大额定加热功率	300W
制冷方法	液氮制冷

(4) 主要实验类型及研究领域 仪器能连续地测量各种物理化学过程中的热效应, 如熔化、凝固、晶型转变、吸附、解吸、溶解、稀释、结晶、氧化、还原、水解、化合、高分子材料的固化、玻璃态转变、放射性物质的衰变等反应的热效应。它广泛地应用于有机化学、高分子化学、生物化学、化学工程、药物、冶金、地质和国防科研生产部门以及高等院校等。

(5) 仪器常见故障及注意事项 常见故障如下。

① 无热电势输出时, 可能是热电堆的热电偶或热电堆有问题, 可检查热电堆是否引出线开路。

② 室温下示差热电势很大时, 可能是某一热电堆内部短路或者内、外界面绝缘破坏, 要更换热电堆。

③ 两量热单元灵敏度相差很大时, 可能是热电堆内部局部短路, 要更换热电堆。

④ 在室温或等速升温时, 基线严重左右变化可能是热电堆内部局部短路, 温度控制器有故障; PID 参数没有选择好; 主体内有水分; 惰性物质不干净; 放大器或记录仪故障等, 要检修 WZT 761 或者 WKO1, 重调 PID 参数, 排除主体气体后充入干燥空气, 检修放大器或记录仪。

⑤ 打印数字少位时, 是打印机故障, 应检修打印机。

⑥ 积分数字不正确时, 可能是放大器故障或是积分器故障, 要检修放大器或者打印机。

⑦ 进行焦耳效应时无热电势, 可能是焦耳效应标定池开路或恒流源无输出, 应检修焦耳池或者恒流源。

⑧ 主体不加热时, 可能是主体加热器开路或温度控制器故障, 应检修加热器。

使用仪器时,应注意的事项如下。

① 仪器使用温度不得超过  $210^{\circ}\text{C}$ 。在等速升温时绝对不允许以  $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$  以上的速度升温至  $190^{\circ}\text{C}$  才停止升温。

② 主体温度高于  $50^{\circ}\text{C}$  时,不得放入或者取出焦耳效应标定池。

③ 主体温度在  $50^{\circ}\text{C}$  以上时,不得抽空后快速注入冷空气和潮湿空气。

④ 示差热电势太大(超过  $1000\mu\text{V}$ )不得输出放大器。

⑤ 在进行帕尔帖效应时,绝对不允许回路选择开关掷入 R1、R2 位置,将示差热电堆与放大器输入端相连。

⑥ 实验试样不得与不锈钢试样池有任何物理化学反应。

⑦ 要防止试样产生气体而使试样池发生形变。

量热仪是热测定的一种重要手段,量热仪的研究和开发可以说伴随着整个热化学发展的历史。由于现代科学技术的发展,特别是材料科学、电子学和计算机的飞速发展,提供了极为精确的控制装置、优良的保温系统和非常灵敏的温度测量工具,于是高灵敏度、高自动化的微量量热仪不断涌现,大部分量热仪都是根据实际研究体系的需要而自身设计的。

## 参 考 文 献

- [1] 徐国华等. 常用热分析仪器. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [2] 徐国华等. 华东化工学院学报, 1982, 3: 371.
- [3] 徐国华等. 实验室仪器, 1982, 3: 19.
- [4] 徐国华等. 华东化工学院学报, 1988, 1: 122.
- [5] Chinara H. Proceedings of ICTA. 1977.
- [6] O' Neill M. J Anal Chem, 1964, 36: 1238.
- [7] Chinara H. Proceedings of the 5 th ICTA. 1977.
- [8] 张松楠, 徐国华. TA 热分析仪器简介. 现代科学仪器, 1995, (1): 45.
- [9] 张有民, 王保怀, 杨青青. 现代科学仪器, 1997, 3: 52.
- [10] ASTM D1637.
- [11] [美] 尼尔生 LE 著. 高分子和复合材料的力学性能. 丁佳鼎译. 北京: 化学工业出版社, 1981.
- [12] [英] L. M. 沃德 著. 固体高聚物的力学性能. 徐懋等译. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1980.
- [13] Gillham J K. Polym Eng Sci, 1967, 7 (4): 225.

- [14] Blaine R L, et al. J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp, 1978, 34: 157.
- [15] Dum Chem, David Dollimore. Thermochim Acta, 1995, 249: 259.
- [16] 徐国华等. 实验室仪器, 1989, 37: 8.
- [17] 于伯龄等. 实用热分析. 北京: 纺织工业出版社, 1990.
- [18] 蔡根才. 华东化工学院学报, 1983, 4: 579.
- [19] 陆立明. 高分子通报, 2009, 2: 62.
- [20] 刘振海, 徐国华, 张洪林 编著. 热分析仪器. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [21] 张洪林, 杜敏, 魏西莲主编. 物理化学实验. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2009.
- [22] 顾月珠主编. 基础化学实验(Ⅲ)——物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [23] 汪存信, 程慧源. 量热法. 化工百科全书. 第10卷. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [24] 胡英主编. 物理化学参考. 北京: 高等教育出版社, 2003.

## 第4章

# 热分析测量结果的影响因素

由于热分析实验多数不是在平衡态,而是在等速升(降)温的动态条件下进行,在炉子的介质空间-试样容器-试样之间形成温度梯度;通常测温元件不与试样直接接触。因而即使对于同一转变(或)反应,热分析测量结果也会因实验条件(如升温速率、试样用量和粒度、试样容器的材质和形状、装样方式和试样的前处理等)的不同而有所差异。

下面就影响热分析测量结果的若干实验因素分别予以说明。

### 4.1 升温速率

升温速率对热分析实验结果有十分明显的影响,总体来说,可概括为如下几点。

① 对于以 TG、DTA (或 DSC) 曲线表示的试样的某种反应(如热分解反应),提高升温速率通常是使反应的起始温度  $T_i$ 、峰温  $T_p$  和终止温度  $T_f$  增高。快速升温,使得反应尚未来得及进行,便进入更高的温度,造成反应滞后。如  $\text{FeCO}_3$  在氮气中升温失去  $\text{CO}_2$  的反应,当升温速率从  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  提高到  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  时,则  $T_i$  从  $400^\circ\text{C}$  升高到  $480^\circ\text{C}$ ,  $T_f$  是  $500^\circ\text{C}$  升高到  $610^\circ\text{C}$ 。几种动力学方法(如 Kissinger 法、Ozawa-Flynn-Wall 法)就是建立在热分析数据具此特征的基础上。

② 快速升温是将反应推向在高温区以更快的速度进行,即不仅使 DTA 曲线的峰温  $T_p$  升高,且峰幅变窄,呈尖高状。

③ 对多阶反应,慢速升温有利于阶段反应的相互分离,使 DTA 曲线呈分离的多重峰, TG 曲线由本来快速升温时的转折;



转而呈现平台。

④ DTA 曲线的峰面积随着升温速率的降低而略有减小的趋势,但一般来讲相差不大,如高岭石在大约 600℃ 的脱水吸热反应,当升温速率范围为 5~20℃/min 时,峰面积最大相差在 ±3% 以内。

⑤ 升温速率影响试样内各部位的温度分布。如厚度为 1mm 的低密度聚乙烯 DSC 测量表明,当升温速率为 2.5℃/min 时,试样内外温差不大;而 80℃/min 时温差可达 10℃ 以上。

对结晶高聚物,慢速升温熔融过程可能伴有再结晶,而快速升温易产生过热,这是两个相互矛盾的过程,故实验时应选择适当的升温速率,遵从相应标准的有关规定。如无特殊要求和说明,通常选取 10℃/min 或 5℃/min。

## 4.2 试样用量与粒度

少量试样有利于气体产物的扩散和试样内温度的均衡,减小温度梯度,降低试样温度与环境线性升温的偏差,这是由于试样的吸、放热效应而引起的。

DTA 曲线的峰面积  $A$  与反应物的质量  $m$ 、反应(或转变)的热效应  $\Delta H$  有关:

$$A = \frac{Gm\Delta H}{k} \quad (4-1)$$

式中,  $G$  为校正因子;  $k$  为热导率。

此外,实验表明,峰面积尚与试样粒度有关,如 1,2-聚丁二烯在接近 200℃ 的热氧化放热效应,粒子越小, DSC 曲线放热峰的面积越大。通常,试样热分解的起始和终止温度均随试样粒度的减小而降低。试样由较大晶体或粒子构成,则比表面较小,其分解延缓。图 4-1 是两种不同形式的含水草酸铜  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在真空中测量的 TG 曲线,试样量为 6mg,粉末状试样的失水温度明显低于单晶试样。

图 4-2 中,  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  在 100~200℃ 伴有大的吸热峰脱水后,在 250℃ 左右分解,产生 CO 和  $\text{CO}_2$ 。对于大量试样来

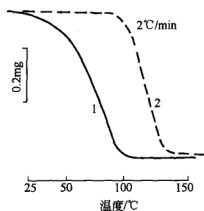


图 4-1 不同粒度含水草酸铜  
失水的 TG 曲线  
1—粉末；2—单晶

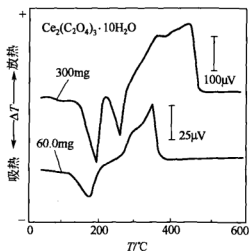


图 4-2 试样量对  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  热分解 DTA 曲线的影响  
升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，在空气中测量

说，首先表现为分解吸热，接着 CO 氧化放热，最后使在试样内部产生的 CO 非均化反应而产生的游离碳燃烧，观测到放热峰。试样量少，则产生的 CO 立即氧化，非均化反应的比例小，故在更低的温度发生分解。并且，由于 CO 氧化时的大的放热峰而观测不到铈酸盐分解的小吸热峰。

一般来讲，表面反应或多或少要受到试样粒度的影响，这要比对化学分解的影响更加明显；而相转变受粒度的影响较小。为便于相互比较，应尽量采用粒度相近的试样，如通过一定筛孔的细粉。

试样质量不仅对热分析曲线的峰温和峰面积有影响，还对其形态特征有影响。有些物质由于质量的减少，形态特征发生根本的变化，这就为用热分析曲线形貌特征来鉴定物质的方法带来困难。

在碳酸盐物质中，试样质量对热分析曲线特征影响最大的要算菱铁矿 ( $\text{FeCO}_3$ )、白云石 [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ]、铁白云石 [ $\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2$ ] 等。对这些物质，当质量  $\leq 20\text{mg}$  时，差热曲线的形态特征与  $100\text{mg}$  时完全不同。

另外，堆砌松散的试样颗粒之间有空隙，使试样导热变差；而颗粒越小，可堆得越紧密，导热良好。不管试样的粒度如何，堆砌密度不是很容易重复的，这也会影响 TG 曲线的形貌特征。

### 4.3 气氛

热分析实验常需变换气氛，借以辨析热分析曲线热效应的物理-化学归属。如在空气中测量的热分析曲线呈现放热峰，而在惰性气氛中测量，依不同的反应可分为几种情形：如像结晶或固化反应，则放热峰大小不变；如为吸热效应，则是分解燃烧反应；如无峰或呈现非常小的放热峰，则为金属氧化之类的反应。借此可观测有机聚合物等热裂解与热氧化裂解之间的差异。

对于形成气体产物的反应，如不将气体产物及时排出，或通过其他方式提高气氛中气体产物的分压，会使反应向高温移动。如水汽使含水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）失水反应受到抑制，与在空气中测量的结果相比，反应温度移向高温，呈双重峰及分步脱水过程（图 4-3）。

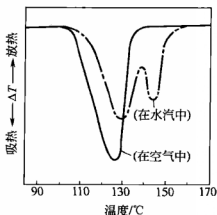
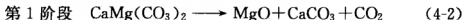


图 4-3 含水硫酸钙在空气、水汽中的 DTA 曲线

气氛气的导热性良好，有利于向体系提供更充分的热量，提高分解反应速率。氩、氮和氦这三种惰性气体热导率与温度的关系是依次递增的，因此碳酸钙（ $\text{CaCO}_3$ ）的热分解速率是在氦气中最高，其次是氮气，再次是氩气。

图 4-4 表示  $\text{CO}_2$  分压对白云石热分解的影响。

(1) 在  $\text{CO}_2$  分压高的情况下



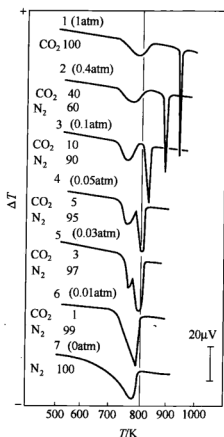
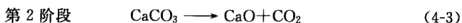


图 4-4 气氛对韩国产白云石 (5mg) DTA 曲线的影响  
升温速率 10℃/min; 气体流速 100mL/min; 1atm=101325Pa



(2) 在  $\text{CO}_2$  分压低的情况下



因而,  $\text{CO}_2$  高分压观测到两个吸热峰, 低温峰为一宽峰, 高温峰尖锐。降低  $\text{CO}_2$  分压, 则高温峰向低温移动, 最后呈单一宽峰。

TG 测量是将伴有质量变化的固-气相反应作为分析对象, 因而气氛的种类、分压、流速等均影响 TG 曲线。通常, 与热分解产生的气体相同的气氛将抑制反应, 而使 TG 曲线的变化向高温移动 (图 4-5)。

十水合草酸铈热分解时, 脱水而成无水盐后, 相当于将由

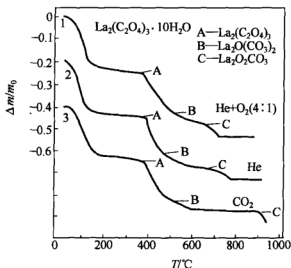


图 4-5 气氛对 TG 曲线的影响

试样  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 18~20mg; 升温速率  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ;  $\Delta m$  是试样初始质量 ( $m_0$ ) 与时间  $t$  时 (或温度  $T$  时) 的质量 ( $m$ ) 之差 ( $m-m_0$ ), 纵坐标  $(m-m_0)/m_0$  表示质量变化率

$\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  构成的两者的中间体最终变成  $\text{La}_2\text{O}_3$ 。脱水过程几乎不受气氛的影响。由无水盐  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  到  $\text{La}_2\text{O}_3$  的曲线变化, 在  $\text{CO}_2$  气氛下呈现出明显的平台。另外,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  在  $\text{He}+\text{O}_2$  混合气中是在  $630\sim 720^\circ\text{C}$  分解, 在  $\text{He}$  中约在  $780^\circ\text{C}$  结束, 而在  $\text{CO}_2$  中直到  $930^\circ\text{C}$  尚未分解。

关于  $\text{CO}_2$  压力对白云石热分解 DTA 曲线形状的影响, Criado 曾就反应速率和转化率导出了如下两个与压力有关的方程 (此式的压力单位为 Torr,  $1\text{Torr}=133.32\text{Pa}$ ):

$$\frac{da}{dt} = \left[ 2 \times 10^8 \exp(-39/RT) - \frac{2 \times 10^8}{1.4 \times 10^{10}} p_{\text{CO}_2} \right] (1-a)^{2/3} \quad (4-5)$$

$$3[1-(1-a)^{1/3}] = \frac{2 \times 10^8 RT^2}{39} \exp(-39/RT) - \frac{2 \times 10^8 RT_0^2}{39} \exp(-39/RT_0) - \frac{1.4 \times 10^{-2}}{\phi} p_{\text{CO}_2} (T-T_0) \quad (4-6)$$

利用上述方程画出了  $\text{CO}_2$  压力为  $0\text{Pa}$  (A)、 $2666.44\text{Pa}$  (B)、 $13332.2\text{Pa}$  (C), 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  时  $\text{CaCO}_3$  热分解反应速率

与温度的关系(图4-6)。认为提高  $\text{CO}_2$  压力使峰变尖而窄不是由于反应机理的变化。

就气氛因素的影响和注意事项,可做如下概括。

① 是静态,还是动态(流通)气氛 静态时产物来不及充分逸散,分压升高,反应移向高温;动态则产物不能逐渐聚集,受产物分压影响明显减弱。

② 气氛的种类 空气(最一般的氧化气氛),  $\text{He}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ (惰性气氛),  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ (还原性气氛),  $\text{O}_2$ (强氧化性气氛),  $\text{CO}_2$ (试样自生或与试样反应产生的),  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$ 等(腐蚀性气体),水蒸气,混合气氛,减压、真空、高压。

③ 气氛的流量对试样的分解温度、测温精度以及热分析曲线的基线和峰面积等均有影响。

④ 应考虑气氛与热电偶、试样容器或气体路径的其他构件所用材料之间是否有某种反应。

⑤ 注意防止爆炸和中毒。

⑥ 如确认气体产物对测量结果有显著影响,则应将气体产物排出(特别是水蒸气)。

⑦ 由于气氛热传导的不同,将会改变炉内的温度分布和试样到检测器的热传递。

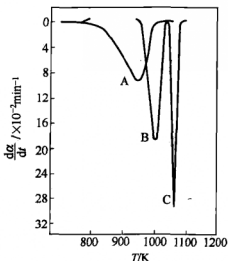


图4-6 在不同的  $\text{CO}_2$  压力下  $\text{CaCO}_3$  热分解的反应速率与温度的关系

## 4.4 浮力、对流和湍流

样品支持器所处介质空间气相密度随着温度的升高而降低,因而浮力减小,表现为表观增重。

对试样容器来说,朝上流动的空气引起表观失重,而空气湍流引起增重,这与坩埚尺寸和形状有关,可借助位于试样容器上方的

出气孔加以调整,但使 TG 曲线在整个温度范围没有表观质量变化是比较困难的。

现有的热天平,在 25~650℃ 的温度范围内,质量变化可控制在微克级以内。

## 4.5 试样容器及其温度梯度和试样各部位的反应程度

在热分析实验中,采用深浅不等、形状各异、材质不同的各种试样容器(坩埚)。每个实验采用何种容器应根据试样的性质及实验要求条件而定,各种试样容器都会对实验结果产生一定的影响。

(1) 试样容器形式及其温度梯度 尽量使用浅皿的试样容器,以利热交换和产物气向环境的扩散。在升温过程,如试样有挥发或升华,可采用封闭式容器。

试样容器壁与试样中心的最大温度梯度  $Y_m$ ,对于浅皿容器,可按式(4-7)计算:

$$Y_m = \left( \frac{\Delta H G \phi}{\lambda} \right)^{1/2} \times \frac{S}{2} \quad (4-7)$$

而对圆柱容器,按式(4-8)计算:

$$Y_m = \left( \frac{\Delta H G \phi}{2\lambda} \right) \tau \quad (4-8)$$

式中,  $S$  为试样厚度;  $\tau$  为试样容器直径;  $\Delta H$  为反应热焓;  $G$  为试样热容;  $\phi$  为升温速率;  $\lambda$  为热导率。

(2) 试样容器的材料 试样容器可由多种材料制成,如铂、银、镍、铝等金属,石英、刚玉、玻璃等无机材料,它们适用的温度范围不同,导热和热辐射也有所不同。预定温度在约 500℃ 以下时,使用铝容器;预定温度超过 500℃ 使用铂容器。另外,对与上述试样容器发生反应(有合金等形成)或发现铂有催化作用的试样进行测量时,则应使用氧化铝容器。根据试样的状态,也可加盖卷边或密封。无论由何种材料制成的容器,都要求不与试样及其产物发生反应。

(3) 容器不同部位试样的反应程度 处于试样容器不同部位的

试样反应程度是有差异的。以碱式碳酸锌的热分解反应为例，在流通空气中，采用  $\phi 16\text{mm} \times 8\text{mm}$  的 Pt/Rh 坩埚，以  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温，达  $185^\circ\text{C}$  恒温 5h，这时总体有 50% 的试样转为  $\text{ZnO}$ 。将其冷却到  $25^\circ\text{C}$ ，经 X 射线衍射确认，表层有约 70% 为  $\text{ZnO}$ ，深层只有 25%，中间层为 50%。

## 4.6 装样的紧密程度

试样在坩埚中装填的松紧程度会影响热分解气体产物向周围介

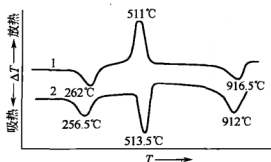
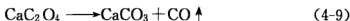


图 4-7 装样较疏松和较实时  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  热分解的 DTA 曲线

试样量 100mg；升温速率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ；1—较疏松；2—较实

质空间的扩散和试样与气氛的接触。如含水草酸钙  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的第 2 步失去一氧化碳 (CO) 的反应：



当介质为空气时，如装样较疏松，有较充分的氧化气氛，则 DTA 曲线呈放热效应（峰温  $511^\circ\text{C}$ ），是 CO 的氧化：



如装样较实，处缺氧状态，则呈现吸热（图 4-7）。

上述结果说明，这步反应的吸、放热现象与装样的紧密程度有关。总的来说， $\text{CaC}_2\text{O}_4$  分解所需的能量如小于 CO 氧化放出的能量，则表现为放热反应，反之为吸热。

## 4.7 样品的前处理、状态调节与取样

绿色高分子有明显的吸湿特性，这会对其应力-应变测量值有



显著的影响，为此严格控制处理试样的环境湿度是至关重要的。在实验室可利用无机盐的饱和水溶液，形成不同的相对湿度（表4-1），测试前使试样在特定的湿度环境达到吸附平衡。

由于聚合物的玻璃化温度、熔融温度均与试样的热历史有关，曾有人建议在测量前将试样在温度  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $50\% \pm 5\%$  放置 24h 以上（或按其他商定的条件），进行状态调节。并要求首先将试样升温至转变终止温度以上  $30^\circ\text{C}$  再降温，取两次升温的数据，获取标志样品本身固有特性的信息。

表 4-1 在 293~303K 温度范围形成不同相对湿度的几种无机盐

盐	相对湿度/%	盐	相对湿度/%
ZnCl <sub>2</sub>	9~11	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	59~67
CH <sub>3</sub> COOK	20~23	NaCl	75~78
CaCl <sub>2</sub>	29~33	KCl	84~86
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	42~44	KNO <sub>3</sub>	91~94
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	47~56		

关于取样，需注意下述各点：

① 试样内部的温度分布应尽可能均一；

② 试样与试样容器接触良好；

③ 使试样容器与传感器接触良好；

④ 由固相、液相向气相的反应（分解、脱水反应等），对这类反应应按分解产物的分压，注意控制其反应速率。

因而，需做到以下几点：

① 对于粉末状试样（大部分无机化合物试样均为粉末状），将粒子尽可能细小并粒径一致的试样尽量薄薄地均匀填充到试样容器内；

② 对于片状试样，切割（或剪）成比试样容器略小的圆形，放入试样容器；

③ 对于纤维状试样，或者以原状放入试样容器，或者用刀片、剪刀之类的工具将纤维剪切成小段，然后以粉末状试样相同的方式放入；

④ 块状试样的情况：高分子试样，先用刀片切成薄片状，然后用片状试样的做法处理；金属试样，加工成比容器内径小的试

样，放入试样容器。

鉴于上述诸多因素对热分析实验结果的影响，热分析实验应按国际（ISO）、国家标准（GB）的规定以及相关学术组织（如 ASTM、JIS 等）的建议和系统实验事先确定的统一实验条件进行热分析实验，使实验结果有较好的重复性、重现性和可比性。

## 参 考 文 献

- [1] 刘振海，崑山立子主编. 分析化学手册. 第 2 版. 第八分册. 热分析. 北京：化学工业出版社，2000.
- [2] [日] 荒川 剛. 热分析. 见：泉 美治等主编. 仪器分析导论. 第三册. 第 2 版. 刘振海，李春鸿译. 北京：化学工业出版社，2005.
- [3] Hatakeyama T, Hatakeyama H. Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [4] Wiedemann H G, Bayer E. Topics in Current Chemistry. Vol 77. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- [5] 黄克隆，贾允媛，花景才. 矿物学报，1985，(3)：275.
- [6] 桃田道彦. 见：日本热测定学会编. 新热分析の基礎と応用. 东京：(株)リアライズ社，1989.
- [7] Caldwell K M, Gallagher P K, Johnson D W. Thermochim Acta, 1977, 18: 15.
- [8] Criado J M. Thermochim Acta, 1977, 19: 129.
- [9] Sestak J. Talanta, 1966, 13: 567.

## 第5章

# 热分析与量热仪的计算机外围器件

各厂商所生产的热分析仪器品种很多，无论是软件还是硬件都各不相同。精度高的与精度低的由于要求不同，配置也不同，自动化程度高低也不一样。这里只能对一般最基本的外围器件和基础软件做一简要介绍。

### 5.1 模/数和数/模转换及数据实时采集

模/数(A/D)转换器是将模拟量转换成数字量的一种设备，而数/模(D/A)转换器是将数字量转换成模拟量的一种设备。

热分析技术所处理和控制的对象都是连续变化的物理量，如温度、质量、位移、温差、频率、压力等这些量统称为模拟量，而计算机不能直接处理和控制的这些模拟量。首先要将这些物理量经过变送器或传感器转变为电压模拟信号，再将此信号转换成计算机能进行加工处理的数字信号。当计算机加工处理、判断后，反过来向被控对象输出控制信号。

选用A/D转换器应考虑以下两个问题。

(1) 确定精度 16位(二进制)或16位以下为低精度的，16位以上为高精度的。近代热分析仪器大多使用高精度的模/数(A/D)转换器。许多热分析仪器厂商采用24位A/D转换器。

(2) 确定转换速度 低速的有双积分A/D转换器，每秒转换5次左右。中速的有逐次比较式( $\Sigma-\Delta$ )和电压/频率式(V/F)。高速的有并行方式等。大多数热分析仪器输出的模拟信号比较缓慢，可以采用中速的串行通信的逐次比较式的A/D转换器。

### 5.1.1 D/A 转换器

D/A 转换器类型很多, 并行输入 D/A 转换器就是其中的一种, 它是在某一时刻,  $n$  位二进制码的数字量同时输入到 D/A 转换器, 控制相应的模拟开关, 把基准电压  $V_N$  接入电阻网络, 在转换器的输出端形成一个与数字量相对应的模拟电压  $V_A$ 。

并行输入 D/A 转换器的原理如图 5-1 所示。它有 4 个基本组成部分: 电阻网络; 模拟开关  $S$ ; 基准电压  $V_N$ ; 运算放大器  $A$ 。

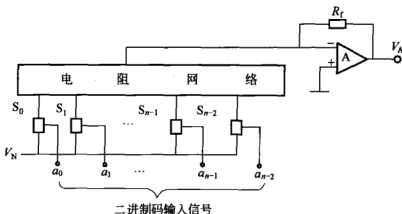


图 5-1 并行 D/A 转换器原理

不同形式的 D/A 转换器的具体结构及工作原理都各不相同, 转换器的性能也有所不同。但是不管是什么形式的 D/A 转换器, 它们的作用是相同的, 就是将数字量  $a_0$ 、 $a_1$ 、 $\dots$ 、 $a_{n-1}$ 、 $a_{n-2}$  控制其相应的模拟开关  $S_0$ 、 $S_1$ 、 $\dots$ 、 $S_{n-1}$ 、 $S_{n-2}$ 。如果  $a_0=0$ , 则模拟开关  $S_0$  断开, 反之,  $a_0=1$ , 则  $S_0$  接通。然后, 通过电阻网络和运算放大器转换成模拟量  $V_A$ 。 $V_A$  和二进制码输入信号的关系可用式(5-1)表示:

$$V_A = KV_N(a_{n-1} \times 2^{n-1} + a_{n-2} \times 2^{n-2} + \dots + a_1 \times 2^1 + a_0 \times 2^0) \quad (5-1)$$

式中,  $K$  为转换常数;  $V_N$  为基准电压;  $a_{n-1}$ 、 $a_{n-2} \dots$  取值分别为 0 或 1。

另一种是串行方式的 D/A 转换器, 如 MAX543 是一个 12 位电流型的 D/A 转换器, 如图 5-2 所示。片内有电阻网络。串行传输数据时, 时钟信号 CLK 上升沿时开始传送数据最高位 (相当于

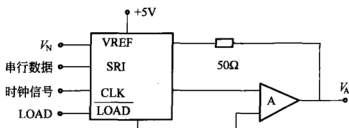


图 5-2 串行 D/A 转换器

$a_{n-1}$ )，接着传送  $a_{n-2}$ ，直到传送到  $a_0$ ，传送完毕后，把  $a_{n-1}$ 、 $a_{n-2}$ 、 $\dots$ 、 $a_1$ 、 $a_0$  放在内部寄存器中，当 LOAD 信号变为低电平时，把数字量信号作用在内部电阻网络上，通过放大器输出模拟信号  $V_A$ ，同时发送给单片机告知 D/A 转换结束，可送下一个数据。

### 5.1.2 A/D 转换器

微机通过软件控制 A/D 采集模拟数据大体上分三步。第一步发出启动 A/D 转换指令，第二步检测状态位，检查 A/D 转换是否完成，第三步取数，若转换完成，则从 A/D 取出数字量。

如果把图 5-3 的逐次比较式 A/D 转换器看作为一台比较电压的天平，最大砝码是 A/D 转换器最大量程的一半  $V_N/2$ ，相当于在并行 D/A 转换器最高位置 1，其次是最大砝码的一半  $V_N/2^2$ ，即次高位置 1，依此类推，直至 A/D 转换器的最低位  $V_N/2^n$ ，即相当于数字量的最低有效位为 1。

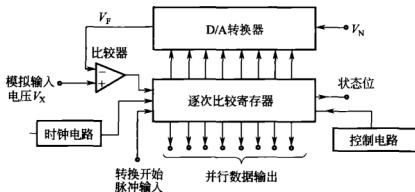


图 5-3 逐次比较式 A/D 转换器原理

图 5-3 中的控制电路相当于天平测量自动控制器。基准电压

$V_N$  相当于砝码盘内的砝码, 比较器相当于天平的指针。在测量开始前, 逐次比较寄存器清零, 相当于不加任何砝码。测量的第一步, 寄存器的最高位被控制电路置 1, 即最大砝码加上, 相当于  $V_F = V_N/2$ , 控制电路对比较器 (指针) 进行判断, 如果  $V_F > V_X$ , 寄存器刚置 1 的那位复零, 即拿走刚加入的砝码。如果  $V_F < V_X$ , 则保存刚置的那位。第二步, 寄存器的次高位被控制电路置 1, 相当于在天平中放入了比刚才加入砝码轻一半的砝码, 进一步试探  $V_X$ , 即  $V_F$  比以前增加了  $V_N/2^2$  电压, 如果  $V_F > V_X$ , 表示加的砝码太重了, 寄存器刚置 1 的那位复零, 即拿走刚放入的砝码, 如果  $V_F < V_X$ , 那位 1 保留, 这时的  $V_F$  更逼近于  $V_X$ 。依此类推, 每一位的置位并比较之,  $V_F$  就向  $V_X$  逼近一步, 当最低有效位在控制电路的作用下, 确定了去留, 这时砝码的质量, 即  $V_F$  值是逼近  $V_X$  的最佳值, 寄存器的数字量就是 A/D 转换器的结果, 这一结果一直保持到再次启动 A/D 转换器。

A/D 转换器的方法很多, 由于热分析的信号是缓慢变化的, 故大多数热分析仪器厂商宁愿采用低速、串行、高精度的 A/D 转换器。

(1) 高精度 A/D 转换器 传统的高精度转换器, 大都采用逐次逼近方式。逐次逼近方式速度较慢, 因为每一位都要逐一比较确定码值, 但可以做到比较高的精度。影响精度的误差来自数/模转换器、比较器和译码器。而且随着转换速度增加, 误差还会增大。所以传统的逐次逼近方式, 如不采取其他措施消除误差, 精度很难提高。

目前最高精度的 A/D 转换器都采用  $\Sigma\Delta$  调制。 $\Sigma\Delta$  调制本质上是采用负反馈方式逐步减小输入模拟信号与 D/A 反馈输出的差值, 但它们的差值不是直接加到比较器, 而是通过一个积分器后再送到比较器, 与积分器输出比较的基准信号是地电平, 因而它比常规的逐次逼近方式性能更好。有更宽的动态范围, 可以得到 24 位无差错编码 (校正与滤波后)。然而, 单靠  $\Sigma\Delta$  技术并不足以满足所希望的精度。为此 ADS1210/1211 与 AD7730 中都采用增益可编程放大器、可编程数字滤波、多种自校正技术等多项先进技术, 并都采用了专门的微处理器来管理与控制转换程序, 引入这些措施

后, ADS1210/1211 与 AD7730 可实现 24 位分辨率下的 A/D 转换。采用数字滤波、自校正技术和微处理器控制是这三个器件的主要特点, 它也代表了高精度模拟器件发展的方向。数字滤波与误差校正, 过去都在片外进行, 需要较多的器件, 花费较多人力与成本才能完成, 现在都将其集中在一块芯片内, 使外部应用变得较为简单, 使实现高精度 A/D 转换的难题变得比较容易。

## (2) $\Sigma$ - $\Delta$ 型 A/D 转换器原理

① 常规 A/D 转换器存在的问题 常规 A/D 转换过程都是按照采样、量化、编码这样的顺序进行的, 首先根据采样定理用被采集的模拟信号对重复频率等于采样频率  $f_s$  的脉冲串进行幅度调制, 将模拟信号变成脉冲调幅信号, 然后对脉冲子样的幅值进行均匀量化; 最后用所需的码制来表示量化电平的大小。对于一个  $n$  位的 A/D 转换器, 每一个子样值都编成  $n$  位码。由于是均匀量化, 按照通信中的调制编码理论, 上述编码过程通常称为线性脉冲编码调制 (LPCM), 因此这类 A/D 转换器可称为 LPCM 型 A/D 转换器, 或简称为 PCM A/D 转换器。

由于这类 A/D 转换器是根据子样幅值的大小进行量化编码的, 一个分辨率为  $n$  位的 A/D 转换器其满刻度电平被分为  $2^n$  个不同的量化等级, 为了能区分这  $2^n$  个不同的等级, 需要相当复杂的比较网络和极高精度的模拟电子器件。当位数  $n$  较高时, 比较网络的实现是十分困难的, 因而限制了转换器分辨率的提高。同时, 在用 A/D 转换器构成采集系统时, 还要在 A/D 转换器之前设置抗混叠滤波器和采样保持器, 从而增加了系统的复杂度。

从 A/D 转换器精度方面来考虑, 常规 A/D 转换器的误差可概括为两部分, 即量化误差  $\epsilon_q$  和电路误差  $\epsilon_e$ , 总的误差  $\epsilon = \epsilon_q + \epsilon_e$ 。A/D 转换器的相对误差  $\delta = \epsilon_q/V_{FSR} + \epsilon_e/V_{FSR} = \delta_q + \delta_e$ , 一般认为  $\epsilon_q = q/2$ , 即半个量化单位, 所以  $\delta_q = \epsilon_q/V_{FSR} = 1/2^{n+1}$ 。当 A/D 转换器的位数增加到一定程度时, 会使  $\delta_q < \delta_e$ , 即量化误差已经小于电路误差, 这时 A/D 转换器的精度主要取决于电路误差  $\delta$ , 再增加位数  $n$  已经无意义。所以常规 A/D 转换器很难超过 16 位。

② 增量调制器 为了说明  $\Sigma$ - $\Delta$  型 A/D 转换原理, 从增量调制

说起。要用数字表示波形有多种方法，常规 A/D 转换器用脉冲编码 (PCM) 调制，即根据子样幅值大小，用一串二进制数去表征。这里有一个明显的缺点就是：完全忽略了子样值之间的“相关性”。增量调制 (记为  $\Delta M$ ) 解决了这个问题。

增量调制的基本方法是，把时间轴按抽样间隔  $\Delta t$  分成相等的小段，并将纵轴分成许多相等电压间隔  $\Delta$ ，用阶梯信号  $x_1(t)$  来逼近输入模拟信号  $x(t)$ ，如图 5-4 所示。

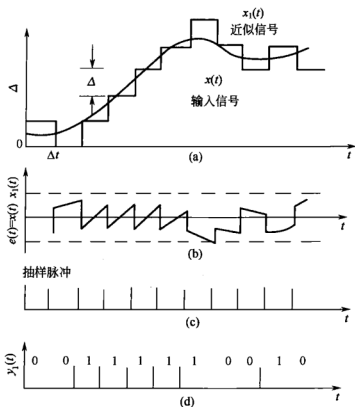


图 5-4 增量调制波形示意

由于  $x(t)$  为连续信号，只要  $\Delta t$  足够小，就可能将  $x(t)$  与  $x_1(t)$  的差值限制在  $\Delta$  范围内。

$x_1(t)$  有两个特点：a. 在  $\Delta$  间隔内幅值相等；b. 两个相邻间隔的幅值之差为  $\Delta$ 。

这就是所谓“增量”。根据这两个特点，若把  $\Delta$  作为量化台阶，则可用 1 位码来表征  $x_1(t)$ 。当  $x_1(t)$  上升一个  $\Delta$  时，编码为



1; 当  $x_1(t)$  下降一个  $\Delta$  时, 编码为 0。显然, 要用  $x_1(t)$  逼近  $x(t)$ , 则采样频率  $f_{s1}$  要非常高才行, 通常称这种远高于奈奎斯特频率的采样为“过采样”(over sampling)。

图 5-5 所示的是增量调制的电原理。这里采样脉冲的频率  $f_{s1}$  必须比奈奎斯特采样频率高出许多倍才行(一般要高于 256 倍以上)。可以想象, 如果直接用奈奎斯特采样频率  $f_s$  做增量调制, 其误差将非常大。

定义  $R = f_{s1}/f_s = f_{s1}/2f_b$  为“过抽样比”, 其中,  $f_b$  为信号最高频率;  $f_s$  为奈奎斯特频率。

③ 改进的增量调制器 图 5-5 中, 1 位 D/A 可用积分器来完成, 同时为了改进增量调制的高频性能, 先将输入信号  $x(t)$  积分后再进行增量调制, 从而得到图 5-6(a) 所示的改进的增量调制器结构, 这就是所谓“总和增量调制器”(sigma-delta modulator)(即  $\Sigma$ - $\Delta$  调制器)。

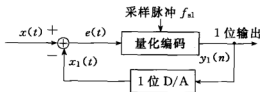


图 5-5 增量调制的电原理

由图 5-6(a) 可以得出:

$$e(t) = \int x(t) dt - x_1(t) = \int x(t) dt - \int y_1(n) dt = \int [x(t) - y_1(n)] dt \quad (5-2)$$

所以

$$y_1(n) = x(t) - \frac{de(t)}{dt} \quad (5-3)$$

上式表明, 除  $\frac{de(t)}{dt}$  项外,  $y_1(n)$  代表原始信号  $x(t)$ 。 $\frac{de(t)}{dt}$  实际上代表量化噪声, 且微分信号一般表现为高频信号, 因此将  $y_1(n)$  经低通滤波器后即可恢复  $x(t)$ 。

由上式还可以看出, 图 5-6(a) 中两个积分器可以合并为一个, 即如图 5-6(b) 所示的形式。目前多数实际使用的  $\Sigma$ - $\Delta$  调制器均采用这种形式。

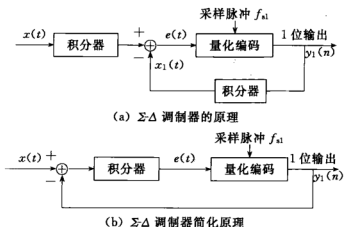


图 5-6  $\Sigma\Delta$  调制器的原理

近年来,生产元器件厂商纷纷推出价廉、高精度、低速、串行 A/D 转换器,例如美国 Analog Devices 公司推出的 24 位串行通信的 AD7714,它适用于低频、高精度工业级转换。该器件具有完整的模拟前端,可以直接测量温度、质量、位移等传感器输出的直流微弱信号。采用三线串行口与微控制器或 DSP 系统连接,通过软件编程可以对增益、信号极性、输入通道作出设置。该芯片具有自校准、系统校准和背景校准等功能,可以消除零点误差、满量程误差及温度漂移的影响。其功能框图如图 5-7 所示。此 A/D 转换器的原理也是采用  $\Sigma\Delta$  型的。

AD7714 各管脚说明如下: SCLK 为外部串行时钟输入端, MCLK IN、MCLK OUT 为主时钟信号输入和输出端, POL 为时钟极性控制端,  $\overline{\text{SYNC}}$  为同步控制端, RESET 为复位端, AIN1~AIN6 为模拟信号输入端,  $\overline{\text{STANDBY}}$  为待机控制端,  $\text{AV}_{\text{DD}}$  为模拟电源电压,  $\text{DV}_{\text{DD}}$  为数字电源电压, BUFFER 为缓冲器控制端, REF IN(+) 和 REF IN(-) 为基准电压正、负端, AGND 为模拟地, DGND 为数字地, DOUT 为数据输出端, DIN 为数据输入端,  $\overline{\text{CS}}$  为片选端,  $\overline{\text{DRDY}}$  为数据准备就绪信号。

AD7714 主要特性:

- 24 位无误码, 0.0015% 非线性度;
- 3 个完全差分输入或 5 个准差分输入端口, 增益 1~128;
- 3V 或 5V 工作电压;

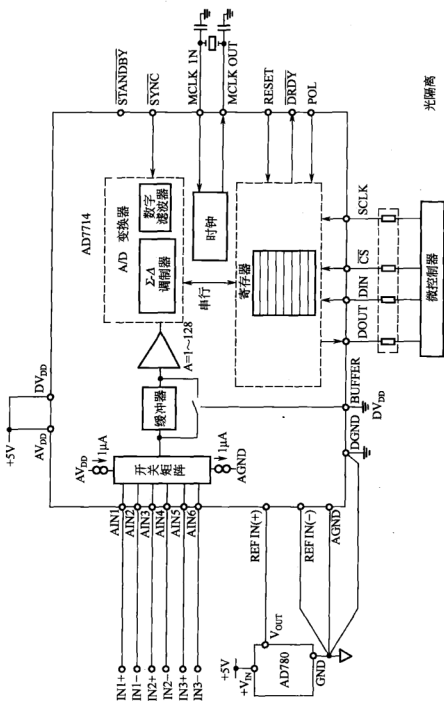


图 5-7 AD7714 的系统采集

- d. 低噪声 (小于 150nV);
  - e. 低电流 (350 $\mu$ A), 待机 (5 $\mu$ A), 低通滤波器具有可编程截止频率功能;
  - f. 具有读写校准系数的能力。
- 编程要点如下。

AD7714 具有 8 个片内寄存器, 通过 DIN 脚对片内寄存器送入编程数据, 可以实现通道选择、增益选择、滤波频率选择、转换周期选择、自动校准零位、线性度和 A/D 转换等功能。对 AD7714 的任何一种操作, 必须首先对通信寄存器写入相应代码, 然后才能对其他寄存器读写。

### 5.1.3 数据实时采集

早期的 A/D 转换器与 PC 计算机之间的连接采用插槽式的, 即把 A/D 转换器及其外部电路制作在一个插卡上, 将插卡插在 PC 计算机总线 ISA 槽口上, 现在大多 PC 计算机不带有 ISA 槽口, 而带有总线 PCI 槽口, 通过 PC 计算机槽口对 A/D 插卡读取数据。然后把读取的数据显示在阴极射线管 CRT 显示屏上或液晶 LCD 显示屏上, 并画出热分析曲线。

A/D 转换器采用插卡的形式与 PC 计算机传递数据, 结构简单, 且采用并行传递, 速度较快。但它必须打开 PC 计算机箱才能插卡, 插卡时一不小心, 容易损坏 PC 计算机, 再说新的 PC 计算机打开后, 计算机生产厂商不一定负责保修, 所以有的热分析仪器公司不采用 A/D 转换器插卡的形式, 而是把 A/D 转换后的数字量通过单片机 (微处理机) 存到其内存中, 然后与 PC 计算机的并行口 IEEE-488 接口进行通信, 把数据传送给 PC 计算机。

IEEE-488 接口是国际通用标准, 它有 25 孔的端子, 其中 16 条信号线, 8 条数据线, 3 条数据传送控制线, 5 条管理线, 1 条屏蔽线。最大传输距离为 20m, 如果过长, 传输的可靠性下降, 数据的传输速率也会降低。数据传送方式采用并行位 (八位为一个字节)、串行字节、双向异步的传送方式。数据传送的最高速率为 1Mbyte/s。

采用 IEEE-488 接口通信的主要缺点是导线数太多, 最多需要

25 条线连接。其次是传输距离最多 20m，过长时传输不可靠。所以只有少数热分析仪器厂商采用 IEEE-488 接口进行通信。

单片机与 PC 计算机串行口 RS232C 通信时的连接线只需 3 根线，甚至只要 2 根线。但单片机的电平是 5V 的，而 RS232C 的电平是 -10V 的，故需要通过电平转换才能通信，常用的电平转换芯片为 MAX 232，如图 5-8 所示。

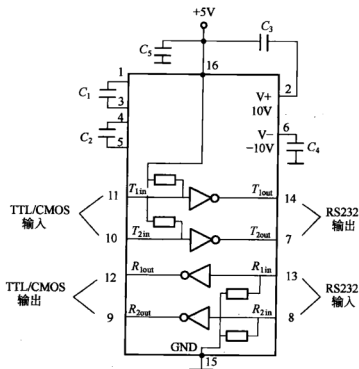


图 5-8 MAX 232 电平转换芯片

RS 232C 接口是一种基于单端非对称接口电路，这种结构对共模信号没有抑制能力，它同差模信号叠加在一起，在传输电缆上产生了较大的压降损耗，压缩了有用信号的范围，因而不能实现远距离与高速的信号传输。但对热分析仪器来说，传输电缆一般不超过 5m，故在采集数据通信时，RS 232C 接口被广泛使用。

有的热分析仪器厂商使用一台 PC 计算机控制多台热分析仪器时，传输电缆较长，RS 232C 接口不能实现远距离高速信号传输时，采用了 RS 485 接口进行通信。RS 485 采用平衡传输方式，可以采用两线连接，总线上可接到多达 32 个设备。二线制可实现真

正的多点双向通信，有单工与双工两种工作方式。

随着 PC 计算机的发展，近年来生产的 PC 计算机上都装有通用串行总线 USB (universal serial bus)，且不止 1 个，有的 PC 计算机上装有 8 个 USB 接口，它的最高数据传输速率可达 240Mbyte/s。USB 接口上只有 4 根线，其中两根是数据线，一根电源 5V 线，一根地线。它的特点如下。

a. 低成本。为了把外围设备连接到 PC 计算机上去，USB 提供了一种低成本的解决方法。所有系统的智能机制都驻留在主机并嵌入芯片组中，方便了外设制造。其中 A/D 转换器可以看成是一种外设。

b. 热插热拔。外设连接后由 USB 检测，并且由软件自动配置，完成后立刻能使用，不需要用户进行干涉。

c. 低速或全速设备。USB1.1 有两种设备传输速率：1.5Mbyte/s 和 12Mbyte/s。USB2.0 可达 240Mbyte/s。较低的传输速率能适合低速的热分析仪器。

d. 不需要系统资源。USB 设备不占用内存或 I/O 地址空间，而且也不占用中断请求和 DMA 通道。

e. 错误检测和恢复。USB 事务处理以确保数据无错误发送。在发生错误时，事务处理可以重来。

f. 电源保护。如果连续 3ms 没有总线活动的话，USB 会自动进入挂起状态，此时消耗的电流小于 0.5mA。

从上可见 USB 串行接口比 RS 232C 串行接口优越得多，但 USB 接口与外设通信的开发要比 RS 232C 与外设通信麻烦得多。目前，不少热分析仪器厂商正在开发并推出 A/D 转换器与 PC 计算机 USB 接口的通信。

近年来，由于高精度、价廉的 24 位串行 A/D 转换器的推出，它被广泛地应用在热分析仪器上，如美国 Perkin-Elmer 公司、瑞士 Mettler 公司、北京恒久科学仪器厂等的热分析仪器中都使用它。它与 PC 计算机采用串行通信方式，采集数据时，首先把温度和热分析信号送入到 A/D 转换器，并以串行方式采集到单片机中去，再通过单片机与 PC 计算机串行口 (RS 232C 或 USB) 进行通信，把数据送到 PC 计算机的内存，同时在显示屏上显示曲线和温

度值以及热分析数据。

在实时采集数据前需设置各项参数,例如温度从几度开始采集数据,到几度结束,升温速率为多少,通以何种气体,其流量多大,热分析量程为多少等。然后按下启动按钮,此按钮也可以是在显示屏上用鼠标点击的虚拟按钮。采样数据将会在显示屏上逐点画出,并在设计好的某一位置上显示采样温度和热分析数据。

也有少数热分析仪器厂商采用网卡形式通信,使各台热分析仪器的数据送到上位计算机中去进行数据处理。甚至可以通过网上远程诊断故障,有利于修理。但用网卡通信传送热分析数据的方法,开发成本较高。

在显示屏上的横坐标可以显示时间,也可以显示温度,纵坐标显示热分析参数,如 DTA 显示温差, DSC 显示热流, TMA 显示位移, DMA 显示模量和损耗, TGA 显示质量等,有时纵坐标上显示热分析参数的微分量(即导数量)。

## 5.2 曲线平滑和特征值的判别原理

### 5.2.1 曲线平滑

热分析信号在进入 A/D 采样之前,首先要进行滤波平滑,以提高热分析信噪比,例如差热信号大多为微伏级的,往往在炉子中对差热电偶具有纵向和横向干扰。所谓纵向干扰是指作用在差热电偶某一点上的干扰,例如静电以及加热丝与热电偶之间的电容、作用在差热放大器输入端上的共模干扰。所谓横向干扰是指加热电流产生在差热电偶上的电磁场干扰以及交流电源的波动产生的干扰等。

为此,需要抑制这些干扰,常用的办法是加装低通滤波器和良好的接地线,以及采用有源滤波器等。如图 5-9 所示。

图 5-9 中  $R_1C_1$  构成一阶无源低通滤波器,其传递函数为:

$$H_1(S) = \frac{S}{S+1/R_1C_1} \quad (5-4)$$

式(5-4)中可见,其带宽角频率为:

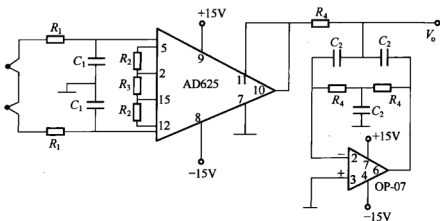


图 5-9 装有滤波器的放大电路

$$\omega_1 = \frac{1}{R_1 C_1} \quad (5-5)$$

A/D 625 是一种单片的仪表用测量放大器，它是在典型三运放基础上改进得到的，单片结构和光刻技术使电路结构紧凑，开环增益大，频率响应高，噪声电压低。增益为  $2R_2/R_3$

图 5-9 最右边部分，由  $R_4$ 、 $C_2$  和运放 OP-07 等组成一个三阶低通电路，其传递函数为：

$$H_2(S) = \frac{1}{R_4^3 C_2^3 S^3 + 2R_4^2 C_2^2 S^2 + 2R_4 C_2 S + 1} \quad (5-6)$$

其带宽角频率为：

$$\omega_2 = \frac{1}{R_4 C_2} \quad (5-7)$$

在热分析信号经过无源低通滤波器、仪用测量放大器和有源低通滤波器后，输出电压  $V_o$ 。有时再经过发光-光敏管的光隔离，以防止接地线的干扰。然后再进入 A/D 转换器。在 A/D 转换器内部也有数字滤波器的芯片，如 AD7714 之类，再进入单片机中，在单片机中可以再次进行数字滤波后，把热分析数据传送给 PC 计算机，在 PC 计算机内存中还可以再次进行数字滤波。

数字滤波中最常用的方法之一是移动平均法，尽管移动平均法是一种古典的数据平滑方法，然而由于其简捷性，且对数据中频繁的随机起伏具有低通滤波作用，故在曲线平滑上仍是一种较为有效



的方法。

移动平均的基本原理是对动态测试数据  $y_k$  作平滑与滤波处理。具体地说,就是对非平稳数据  $y_k$  在适当的小区间内视为接近于平稳的,而作某种局部平均,以减小随机起伏。这样沿全长  $N$  个数据的逐一小区间上进行不断地局部平均,即可测得较平滑的数据结果,而滤掉频繁起伏的随机函数。

对于  $N$  个非平稳的数据  $y_k$  看作  $m$  个相邻数据的小区间内是接近于平稳的,即其均值接近为常量。于是可取每  $m$  个相邻数据的算术平均值来表示该  $m$  个数据中任一个的取值,并视其为抑制了随机误差的测量结果或消除了噪声的信号。通常都用该平均值来表示其中点数据。如图 5-10 中取  $m=5$ , 则  $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5$  的平均值可表示为:

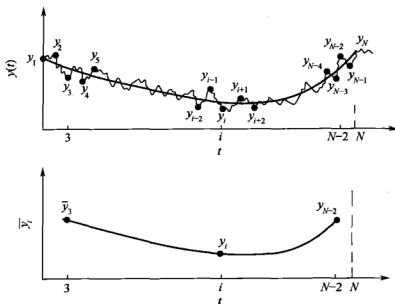


图 5-10 五点移动平均数据平滑

$$\bar{y}_3 = \frac{1}{5} (y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5) \quad (5-8)$$

图 5-10 中用于表示其中点取值, 即  $f_3 = \bar{y}_3$ 。同理,  $y_2, y_3, y_4, y_5, y_6$  的平均值可表示为:

$$\bar{y}_4 = \frac{1}{5} (y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6) \quad (5-9)$$

显然, 这样所得到的  $f_k = \bar{y}_k$ , 其随机起伏因平均作用而更加平滑了。需要指出的是这种移动平均法只能得到中间大部分的取值, 而缺少端部的取值, 需设法补入。

在移动平均法基础上发展起来的一种二项式移动平均法, 还是以五点取值为例, 其算式为:

$$f_k = \bar{y}_k = \frac{1}{16}y_{k-2} + \frac{1}{4}y_{k-1} + \frac{3}{8}y_k + \frac{1}{4}y_{k+1} + \frac{1}{16}y_{k+2} \quad (5-10)$$

式中,  $k=3, 4, 5, 6\cdots$ 。

也就是说中间一点的权比其他各点的大, 离中间愈远的点, 权就愈小, 这样滤波平滑的效果差一点, 但失真也小一点。

另一种叫中值滤波, 还是以五点取值为例, 去掉最大、次大、最小、次小的 4 个数, 保留中间的一个值, 这样的移动平滑可以去掉个别点的强脉冲干扰, 但程序编制麻烦, 同时也降低了平滑速度。

此外, 尚有更复杂的、高级的数字滤波器, 如椭圆函数滤波器、无限冲击响应 (FIR) 滤波器以及卡尔曼滤波器等。

### 5.2.2 特征值的判别原理

在处理热分析曲线时, 常常需要判别一些特征值, 例如外延起始点的判别, 峰面积的计算, 重叠峰的处理, 峰顶的判别, 斜率的计算等。

在 DTA 或 DSC 热分析仪器中熔点的求法, 就是求取吸热峰开始时的基线切线延长线与吸热时曲线斜率最大点切线的交点, 该点所对应的温度为  $T_{\infty}$ , 如图 5-11 所示。

在热分析数据处理时都不是全自动的, 而是采用人工干预的方法, 图 5-11 中  $a$  点和  $d$  点是操作者选定的, 然后在  $a$  点和  $d$  点之间由计算机软件找出一个最小值峰谷  $c$  点, 在  $a$  点和  $c$  点之间自动搜索出最陡斜率的一点  $b$ 。一般在  $a$  点的前 5 点采集的数据点和后 5 点采集的数据点, 包括  $a$  点共 11 点进行最小二乘法拟合成一条直线, 同样在  $b$  点的前后 5 点, 包括  $b$  点也进行最小二乘法拟合成直线, 这两条直线的交点也就是  $a$ 、 $b$  两点作切线的交点。

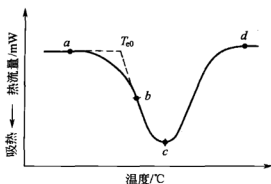


图 5-11 外延起始温度

这种求取切线的交点也可用于 DTA 或 DSC 热分析仪器中求取玻璃化转变温度  $T_g$ 。在图 5-12 中, 操作者取 DSC 台阶的上下两点  $a$  和  $c$ , 在  $ac$  区间, 由计算机软件找出最陡点  $b$ , 通过  $a$ 、 $b$  和  $c$  点作切线交于上下两点, 这两点分别对应的温度为  $T_{gi}$  和  $T_{gf}$ , 其平均值即为玻璃化温度  $T_g$ 。

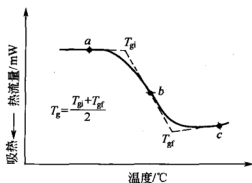


图 5-12 由 DSC 曲线求取玻璃化温度的方法

在热天平中求取外推失重开始温度  $T_i$  和外推失重结束温度  $T_f$ , 也是采用类似的原理, 即在人工干预下取定  $a$  点和  $c$  点, 然后在  $ac$  点之间由计算机软件找出最陡的斜率点  $b$ 。在  $a$  点和  $c$  点分别作水平线, 这两根水平线之间的差值为这个台阶的质量损失  $\Delta W$ 。这两根水平线分别与通过  $b$  点的最陡斜率线分别相交的点所对应的温度为  $T_{ei}$  和  $T_{ef}$ , 如图 5-13 所示。

DSC 重叠峰的处理, 例如五水硫酸铜在  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  升温时, 前

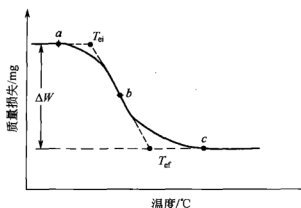


图 5-13 由 TG 曲线求取外推温度的方法

后相继两分子水的脱去是重叠在一起的,如图 5-14 所示。如果要分别计算这两分子水的焓变  $\Delta H$ ,就需要取三个光标直线,如图 5-14 中通过  $a$ 、 $b$  和  $c$  点的三条直线。

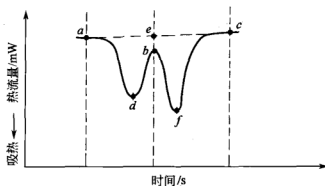


图 5-14 重叠峰处理

求取重叠峰的方法是先把  $a$  点和  $c$  点之间连成一直线,再通过  $b$  点作垂直线与  $ac$  连线交于  $e$  点,然后通过求取  $adbea$  的面积后,得到五水硫酸铜中的两分子水的焓变。同理通过求取  $ebfce$  的面积,得到五水硫酸铜中的第二个两分子水的焓变。

用 DSC 求取焓变的方法实际上就是求取峰面积,再乘以仪器常数。在图 5-15 所示的 DSC 曲线上求取峰面积的实质就是把 DSC 热流量采样值与其基线  $ab$  对应的值相减,再乘以采样间隔,累加起来即为峰面积。

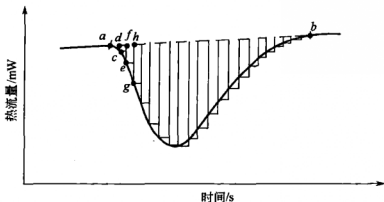


图 5-15 峰面积的求取

### 5.3 操作软件的常用功能

操作软件常用的功能有数据平滑、曲线平移、曲线旋转、曲线放大、曲线缩小、气氛切换、气体质量流量计的流量大小的控制、空白基线的扣除等。数据平滑已在上一节中做过介绍，不再赘述。

(1) 曲线平移 有时在实验中采集的数据曲线过分偏向上方或下方时，操作者往往希望把热分析曲线处于居中位置，这时可以采用软件中平移的功能将曲线平移到恰当的位置。有时也希望把两张或多张热分析曲线做比较时也需要将其中的一条曲线平移，可以使操作者获得更清晰的比较。这在平移软件设计中实际上就是把平移的曲线轴数据全部加上或减去相同的数字，此数字决定于鼠标在显示屏上相对移动的位置。

(2) 曲线旋转 有时在实验中采集的数据曲线过分单边倾斜，不美观，可以选用曲线旋转这一功能，使曲线更为平直。旋转时，以曲线的首端为中心，整个曲线旋转一个角度，此角度决定于鼠标在显示屏上相对移动的位置。这在软件设计中是把需要旋转曲线的  $y$  轴数据加上或减去一个与  $x$  轴位置成正的值。必须指出，旋转后的曲线在进行数据处理时会带来一定的误差，尤其是求取峰面积时误差将明显增大，所以，不建议操作者在数据处理前作曲线旋转。

(3) 曲线放大、缩小 有时采集的数据曲线局部峰形很小，需要放大后进行数据处理，操作曲线放大功能时，首先在需要曲线放

大部分的左上角用鼠标按下左键不放，往右下角拖到认为合适的位置放掉鼠标，显示屏上将会出现一个虚线橡皮筋的方框，然后在框内用鼠标在任意处点击一下，将把虚线方框的局部曲线放大为全屏幕，如图 5-16 所示。实际上 Windows 具有此功能，只不过调用于此。从软件上来说是把图 5-16 中方框的  $ab$  放大并平移为  $AB$ ， $ad$  也放大并平移为  $AD$ ， $cd$  和  $bc$  也相应分别放大并平移为  $CD$  和  $BC$ 。如果需要缩小，可选用下拉菜单中“前次缩放”或“还原”项即可。

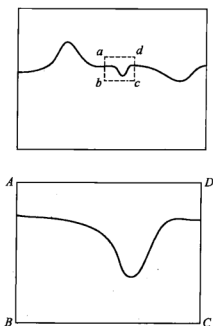


图 5-16 曲线的局部放大

(4) 气氛切换 操作者有时要求流过试样的一种气体切换成另一种气体。例如在差热分析仪做聚乙烯氧化诱导期实验时，要求在炉子中试样温度到达  $200^{\circ}\text{C}$  之前，通以氮气，在恒温  $200^{\circ}\text{C}$ 、5min 后切换成氧气，这就要求在规定的时间内进行气氛切换，这种切换可以手动，也可以在计算机显示屏上点击气氛切换的虚拟开关，即时或按时进行切换。切换时通过计算机的串行口（RS 232C 或 USB）对下位单片机发出设备号和开关信号，由该设备号的单片机再发出信号控制继电器使三通电磁阀进行切换气体。

(5) 流量控制 气体流量的大小对差热分析的基线和热天平的

试样温度读数都会有影响,所以气体流量必须稳定,而且是可控制流量大小的。以前大多热分析仪器的气体流量是手动调节的,近年来,由于质量流量计的普及,许多热分析仪器厂商采用计算机控制气体流量。首先由 PC 计算机显示屏上虚拟的气体流量计设置流量大小,由 PC 计算机的串行口对下位单片机发出设备号和流量大小信号,由该设备号的单片机发出数字量,经数/模(D/A)转换成模拟电压,控制质量流量计的流量大小,如图 5-17 所示。

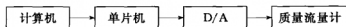


图 5-17 流量控制框图

(6) 空白基线的扣除 在 DTA 或 DSC 仪器上使用最高灵敏度这一挡升温时,即便试样没有发生热效应反应,也会产生基线呈双曲线、抛物线或 S 形状的漂移,这主要是由于试样支架和参比物支架的质量不对称、热容量不对称、传热不对称等引起的。对这种现象,以前也有用分段折线法加以补偿,虽然能够改善基线的漂移,但需要许多运算放大器和外围电路。现代热分析仪器大多采用空白基线的软件扣除法。先不放试样和参比物时进行程序升温,所得到的 DTA 或 DSC 的基线称为空白基线,将空白基线存储在计算机的硬盘内,然后放试样和参比物时,所采集的数据实时地扣除空白基线的数据,这样得到的 DTA 或 DSC 曲线要比没有扣除空白基线的 DTA 或 DSC 曲线好得多。这种方法也适用于热天平的 TG 曲线、热机械分析仪的 TMA 曲线等。

值得指出的是试样在什么升温速度下所做的 DTA 或 DSC 实验最好是扣除该升温速率下的空白基线。近代热分析仪器设计中大多有空白基线的扣除软件。

## 5.4 温度程序的微机控制

近代热分析仪器的温度程序控制器,绝大多数采用微机控制。并有多个程序段编程,每个程序段的参数如下。

① 升温速率  $R$  每分钟上升或下降的温度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),可以在

0~999.9  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 任意设置。

② 预置温度  $T$  为升温或降温后, 该程序段预期达到的温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )。

③ 保持时间  $t$  到达预置温度后, 要保持恒温的时间 ( $\text{min}$ ), 可为 0~999min。

这种编程结构, 对热分析操作人员来说都比较习惯。而且将这三个参数设定后, 就不必考虑是升温还是降温, 程序会自动地以设定的升温速率 (或者负的升温速率即降温速率) 向预置温度逼近。例如日本理学电机株式会社的 PTC-10A、英国 Stanton croft 以及中国上海祖发实业有限公司的 XMT-1 型微机程序控制器都是这种类型的。

图 5-18 所示的程序温度曲线是由四个程序段所组成, 第 3 段和第 4 段保持时间均为 0min。温控程序编好后, 只要调用某号程序, 温度控制就可以按照所设定的程序进行。

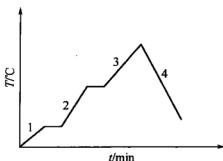


图 5-18 温控程序

温控单元的硬件框图如图 5-19 所示, 其原理如下。

单片机 (又称单片微处理机) 如 89C52, 它除了中央处理器 CPU 外, 内部带有程序存储器 8k 字节的 ROM; 256 字节的随机存储器 RAM; 32 条 I/O (输入/输出) 口线; 一个串行 I/O 口; 一个片内振荡器和时钟电路等。首先由单片机通过键盘扫描设置升温速率、预置温度和保持时间等参数, 单片机将这些参数放入 RAM 中, 并经过程序存储器 ROM 进行运算, 定时通过 I/O 口线输给数/模 (D/A) 转换器得到一个随时间上升 (或下降) 的模拟电压 (该电压等值于程序温度  $T_{\text{pro}}$ ), 它与炉温热电偶与热电偶冷端补偿电路相串联的模拟电压 (相当于试样温度  $T_{\text{s}}$ ) 进行比较,



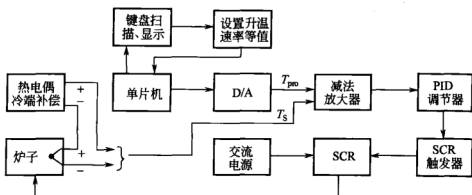


图 5-19 温控硬件框图

如果  $T_{pro} > T_s$ ，将通过减法放大器、PID 调节器、SCR（可控硅）触发器，使 SCR（可控硅）导通，加热炉子。使  $T_s$  增大，接近  $T_{pro}$ 。其中 PID（比例、积分、微分）调节器使温度控制系统更为稳定， $P$ （比例）愈小，则放大倍数愈大，消除偏差的能力愈强。 $I$ （积分）的作用是指炉子的加热电流与温度偏差（ $T_{pro} - T_s$ ）的累积（积分）成正比，只要有偏差存在，尽管偏差很小，但经过长时间的累积，就会有足够的输出电压去控制炉子的加热电流，消除偏差。积分的作用可以减少静态误差。 $D$ （微分）的作用是指炉子的加热电流与偏差的变化快慢成正比， $D$  愈大，则消除偏差的动态能力愈强，但  $D$  太大，炉温反而稳定不下来。所以 PID 三个参数的整定是根据炉子的热容量和传给热电偶热量的快慢来决定的。不同的炉子就有相应的最佳 PID 值。

SCR 触发器常用的方法是移相触发和过零触发。移相触发常用于小功率（约几百瓦）的炉温控制，由于这种触发可控硅的加热电流并非正弦波，对电网电压的波形有所影响，故不适宜用于大功率可控硅的触发。而过零触发可控硅不破坏电网电压的波形，故适宜于大功率可控硅的触发。

应该指出：由于热电偶的温度与热电势呈现非线性的关系，所以等毫伏数的升高并不能达到等速升温的目的，故必须线性化，这个工作可以利用单片机内存查表法。这是解决温度线性化的最有效办法之一，也就是把热电偶的毫伏电势-温度表格，放在单片机的 ROM 内，用查表法达到线性化的目的。

另一种微机温度程序控制的方法是采用数字 PID、数字滤波以及自适应控制等。此外，热电偶线性化表格也放在单片机内，它采用软件的方法代替了硬件的性能。这样不仅体积小，而且性能优良、工作可靠。XMT-1 型温控仪就是属于这种类型的，其温度控制方框图如图 5-20 所示。它还可以与上位计算机的 RS232C 口进行通信。由上位计算机设置多个程序段的各项参数，发送到 XMT-1 型温控仪的单片机中进行温度程序控制。也可以用温控仪上的按钮进行操作。

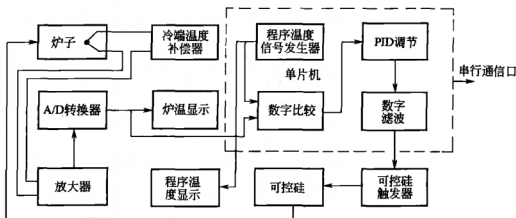


图 5-20 XMT-1 型温控仪框图

## 5.5 计算机病毒

现代热分析仪器绝大多数配置计算机，用以数据采集、存储和数据处理等，而计算机常常受到病毒的感染，使热分析仪器不能正常工作，为此需要了解计算机病毒的一些基本知识。

计算机病毒的定义是指编制或者在计算机程序中插入的破坏计算机功能或者毁坏数据，影响计算机使用，并能自我复制的一组计算机指令或者程序代码。

### 5.5.1 计算机病毒的特点

计算机病毒具有极大的感染性、潜伏性、隐蔽性、可触发性、破坏性等特征，它表现如下：

① 突然经常性无缘无故地死机，可能是病毒修改了中断处理程序；

② 打印和通信发生异常，以前工作正常的打印机，近期无法进行打印操作，串行设备无法识别，这很可能是计算机病毒驻留内存后占用了打印机串行通信端口的中断服务程序，使它不能正常工作；

③ 对计算机数据信息的直接破坏作用；

④ 以前能正常运行的软件经常发生内存不足的错误，这很可能是计算机病毒驻留后占用了大量的内存空间；

⑤ 改变系统文件的时间、日期、大小等，这是明显的计算机病毒感染迹象，计算机病毒感染应用程序文件后，文件大小会有所增加，文件的访问，修改日期和时间也会被改成感染时的时间；

⑥ 计算机速度明显变慢，在硬件设备没有损坏或更换的情况下，原本运行速度很快的计算机，运行同样的程序时，速度明显变慢，这很可能是计算机病毒占用了大量的系统资源，并且自身的运行占用了大量处理器时间，造成系统资源不足，运行速度变慢；

⑦ 甚至破坏计算机硬件，如 BIOS 芯片；

⑧ 破坏操作系统，改写 RAM 内容；

⑨ 计算机不能识别硬盘；

⑩ 部分文档丢失或被破坏；

⑪ 网络瘫痪。

计算机病毒的传播途径主要通过复制文件、发送文件、运行程序等操作进行传播，例如使用可移动磁盘、上网、玩游戏、电子邮件、聊天室、PTF 文件下载等。

### 5.5.2 计算机病毒的种类

计算机病毒至今大约有几千万种，有近 30 年的历史，早在 1986 年初就有 Pakistan 病毒，即 Brain 病毒，1988 年莫里斯把一个称为“蠕虫”的电脑病毒送进了因特网，以后有“宏病毒”、“幽灵病毒”、“CIH 病毒”、“Happy 病毒”、“红色代码病毒”，但是在国内最多的病毒还是各种各样的“蠕虫”病毒，如网络天空（Worm. Netsky）、高波（Worm. Agobot）、爱情后门（Worm. Lovgate）、震荡波

(Worm. Sasser)、SCO 炸弹 (Worm. Novarg)、冲击波 (Worm. Blaster)、恶鹰 (Worm. Bbeagle)、小邮差 (Worm. Mimial)、求职信 (Worm. Klez)、大无极 (Worm. SoBig) 等, 以及各种各样的“木马”病毒, 如内盘窃密者 (Trojan. Udiskthief)、证券大盗 (Trojan. PSW. Soufan)、外挂陷阱 (Trojan. Lineage. hp)、我的照片 (Trojan. PSW. MyPhoto)、Torjan. Win32. Generic 等。此外还有 Packer. win32. Agent. GEN、Packer. Win32. UnPacker. b 等各种类型的病毒。

### 5.5.3 常用的杀毒软件

粗略统计, 国内知名杀病毒品牌有 10 多家, 全世界绝对不少于 100 家。为了对抗计算机病毒, 一些计算机软件专家制作了各种杀毒软件。传统的反病毒软件是以杀毒特征码匹配扫描为基础, 但是随着病毒技术的不断发展, 简单的特征码不能对付变形病毒和未知病毒。又制作了新的杀毒软件, 并可以在网上升级, 不需要再去购买本杀毒软件。目前常用的杀毒软件有“瑞星”、“卡巴斯基”、“金山毒霸”、“江民”、“诺顿”、“Macfee”、“趋势”、“360 安全卫士”等。它们大都能检查出文件、引导区、宏病毒、驻在计算机内存中的病毒、各种变形病毒和未知病毒等。有的杀毒软件可以查出并杀死病毒, 而不破坏原文件, 但有的杀毒软件查出病毒后, 必须删除此文件。

## 参 考 文 献

- [1] 滕召胜等. 智能检测系统与数据融合. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [2] 肖忠祥主编. 数据采集原理. 西安: 西北工业大学出版社, 2001.
- [3] 北方交通大学信息科学研究所编. 近代数字信号处理通用程序. 北京: 科学出版社, 1988.
- [4] 陈露晨主编. 计算机通信接口技术. 成都: 电子科技大学出版社, 1999.
- [5] 张弘编著. USB 接口设计. 西安: 电子科技大学出版社, 2002.
- [6] Perkin-Elmer 仪器公司编. Diamond DSC 实用培训教程. 2004.
- [7] 徐国华, 袁靖编著. 常用热分析仪器. 上海: 科学技术出版社, 1990.
- [8] 王丽君, 曾子维主编. 大学计算机基础. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- [9] 刘功中编著. 计算机病毒及其防范技术. 北京: 清华大学出版社, 2008.

## 第6章

# 热分析标准与规范

国际标准化组织 (International organization for standardization, ISO) 是由各国标准化部门联合组建的非政府组织。自 1947 年成立以来,在世界各国的通力协作下,在加强学术交流、促进世界贸易方面起了积极作用。该组织由 135 个国家标准团体组成,在 90 个国家 (2000 年) 设有联络机构,中国设在中国质量监督检验检疫总局。

ISO 以及美国材料试验标准 ASTM (American standard of testing materials)、日本工业标准 (Japanese industry standards) 和我国国标就几种主要热分析方法 DSC、TG、DMA、TMA 及其应用制定了一系列标准和规范,现将其综合扼要介绍部分内容。

### 6.1 差示扫描量热法 (仪) (DSC) 的标准与规范

国际标准 ISO 11357 塑料差示扫描量热法 (DSC) 是由 ISO 塑料技术委员会 (ISO/TC 61) 的物理化学性能分委员会 (SC-5) 提出的,该项标准包括如下 7 项内容:

- ① Part 1, General principles;
- ② Part 2, Determination of glass transition temperature;
- ③ Part 3, Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization;
- ④ Part 4, Determination of special heat capacity ;
- ⑤ Part 5, Determination of characteristic reaction-curve temperatures, times, enthalpy of reaction and degree of conversion;
- ⑥ Part 6, Determination of oxidation induction time;

⑦ Part 7, Determination of crystallization kinetics.

本着“等同翻译、等同采纳”的原则，我国石化系统就《塑料差示扫描量热法（DSC）》现已提出如下4项国家标准：

GB/T 19466.1—2004/ISO 11357-1：1997 第1部分：通则；

GB/T 19466.2—2004/ISO 11357-2：1999 第2部分：玻璃化转变温度的测定；

GB/T 19466.3—2004/ISO 11357-3：1999 第3部分：熔融和结晶温度及热焓的测定；

GB/T 19466.6—2009 第6部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定。

现就上述标准和相关标准与规范，做一综合性介绍。

### 6.1.1 差示扫描量热法仪（DSC）通则

#### 6.1.1.1 定义

ISO 11357 将 differential scanning calorimetry (DSC) 定义为：“A technique in which the difference between the heat flux (power) into a test specimen and that into a reference specimen is measured as a function of temperature and/or time while the test specimen and the reference specimen are subjected to a controlled temperature programme.” 新版国标 GB/T 6425—2008《热分析术语》<sup>●</sup> 将其定义为：“在程序控温和一定气氛下，测量输给试样和参比物的热流速率或加热功率（差）与温度或时间关系的技术”。这一定义考虑了热通量型 DSC (heat-flux DSC) 和功率补偿 DSC (power-compensation DSC) 这两种类型 DSC 仪器并存的现实。

(1) 功率补偿 DSC (power-compensation DSC) 在程序控温并保持试样和参比物温度相等时，测量输给试样和参比物的加热功率（差）与温度或时间的关系。

(2) 热通量型 DSC (heat-flux DSC) 按程序控温改变试样和参比物温度时，测量与试样和参比物的温差相关的热流速率与温度或时间的关系。此类测量试样和参比物的温差与热流速率成比率。

---

● 以下简称新版国标《热分析术语》。

近 10 年发展了一种新的热分析方法——温度调制式 DSC (modulated temperature DSC): Variation of DSC (or quantitative DTA) where a sinusoidal perturbation is applied to the temperature programme resulting in a non-linear modulation of the heat flow and temperature signals, which permits decomposition of the total heat flow signal into its reversing and non-reversing heat flow components. 新版国标《热分析术语》将其定义为“在温度程序上叠加一个正弦或其他形式的温度程序, 形成热流速率和温度信号的非线性调制的差示扫描量热法。这种方法可将热流速率即时分解成可逆的热容成分(如玻璃化、熔化)和不可逆的动力学成分(如固化、挥发、分解)。”迄今国际组织尚未对这一方法给出定义, 美国 TA 仪器公司已获这一方法的多项专利权。瑞士梅特勒-托利多提出了随机温度调制 DSC 技术。

### 6.1.1.2 DSC 曲线及其特征值

典型的 DSC 曲线如图 6-1 所示。横坐标为温度  $T$  或时间  $t$ , 单位为 K ( $^{\circ}\text{C}$ ) 或 min (s); 纵坐标为热流速率 (heat flow rate) 或加热功率 (heating power) ( $dQ/dt$ ), 是单位时间的传热量, 单位为 mW 或 mJ/s。

由 DSC 曲线可分别求出以下各量。

(1) 总传热量 由 DSC 曲线的面积, 即热流量对时间的积分:

$$Q = \int \frac{dQ}{dt} dt \quad (6-1)$$

式中,  $Q$  以每单位质量焦耳 (J/kg 或 J/g) 表示。

(2) 热量变化  $\Delta Q$  (change of heat) 在恒压下的某一时间或温度范围内, 因试样的物理或化学变化而吸收 ( $\Delta Q$  为正) 或释放 ( $\Delta Q$  为负) 的热量, 以每单位质量焦耳 (J/kg 或 J/g) 表示。

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt \quad (6-2)$$

$$\text{或} \quad \Delta Q = \frac{1}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{dt} dT \quad (6-3)$$

式中,  $\beta$  是升温或降温速率  $\frac{dT}{dt}$ 。

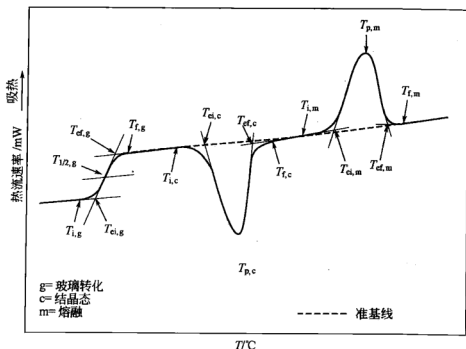


图 6-1 典型的 DSC 曲线

$T_i$ —起始温度； $T_{d,i}$ —外推起始温度； $T_p$ —峰温；

$T_{d,i}$ —外推终止温度； $T_f$ —终止温度

(3) 比定压热容  $c_p$  (specific heat capacity at constant pressure) 在恒压下 (所有其他强度参数不变), 使单位质量物质升高单位温度所需的热量。

$$c_p = \frac{1}{m} \times \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (6-4)$$

或

$$c_p = \frac{1}{m} \times \frac{1}{\beta} \times \left( \frac{\partial Q}{\partial t} \right)_p \quad (6-5)$$

式中,  $\partial Q$  为使质量为  $m$  的物质温度升高  $\partial T$  所需的热量, J;  $c_p$  为比定压热容, J/(kg · °C) 或 J/(kg · K)。

分析聚合物时, 应确信所测得的比热容不包含因化学反应或物理转变引起的任何热量变化。

可通过如下的曲线形状特征描述 DSC 曲线 (图 6-1)。

① 基线 (baseline)。

② 准基线 (virtual baseline)。

对于基线、准基线的定义请参见 1.2.3.2 节。



③ 峰 (peak) DSC 曲线偏离基线, 达到极大, 之后返回基线的部分。峰开始偏离基线相当于反应或转变的开始。

吸热峰相对于准基线而言, 输给试样更多的能量; 放热峰相对于准基线而言, 输给试样更少的能量。

按热力学原则, 放热反应或热量变化为负, DSC 曲线向下; 而吸热反应或热量变化为正, DSC 曲线向上。

峰高是准基线和峰的最高点间的距离, 峰高以 mW 表示。峰高并不与试样质量成比例。

由 DSC 曲线可确定如下特征温度:

- ① 起始温度 (initial temperature)  $T_i$ ;
- ② 外推起始温度 (extrapolated initial temperature)  $T_{ei}$ ;
- ③ 峰温 (peak temperature)  $T_p$ ;
- ④ 外推终止温度 (extrapolated end temperature)  $T_{ef}$ ;
- ⑤ 终止温度 (end temperature)  $T_f$ 。

#### 6.1.1.3 差示扫描量热仪基本功能与技术规格

差示扫描量热仪应具备如下功能:

- ① 可在  $0.5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$  等速升、降温;
- ② 可将实验温度恒定在  $0.5^\circ\text{C}$  之内至少 60min;
- ③ 可进行步进升温或其他任何升温模式;
- ④ 气流速率在  $10 \sim 50\text{mL}/\text{L}$  范围内可控制在  $\pm 10\%$ , 所用气体为分析纯;
- ⑤ 温度信号分辨率  $0.1^\circ\text{C}$ , 噪声小于  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ;
- ⑥ 最小试样量在 1mg 以下仍便于校准, 称量准确度  $\pm 0.01\text{mg}$ ;
- ⑦ 可自动记录 DSC 曲线的记录装置, 并可对曲线和准基线间的面积积分, 误差小于  $\pm 2\%$ ;
- ⑧ 支持器组件, 配有一个或多个适于样品皿的支持器。

#### 6.1.1.4 安装仪器的环境条件、实验准备与实施

(1) 仪器的环境条件 应注意如下各项因素的影响:

- ① 勿靠近强磁场、电场、高频等的发生装置;
- ② 防止震动;

- ③ 排除腐蚀性气体;
- ④ 避免日光直射;
- ⑤ 电源电压稳定;
- ⑥ 防地震的措施;
- ⑦ 防止电气灾害, 接地良好;
- ⑧ 室温  $10\sim 35^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度  $< 80\%$ , 不结霜;
- ⑨ 勿直吹空调风。

(2) 样品的制备 应注意样品制备过程热历史、力学历史的影响; 热传导良好。

(3) 测量操作条件的设定 首先应确认试样温度、物理量输出的稳定性和再现性, 选定如下实验条件:

- ① 测量温度(或时间)范围与物理量范围;
- ② 升、降温速率, 等温保持温度与等温保持时间;
- ③ 气氛种类及流量、压力;

④ 适合测量目的试样的容器, 试样均一, 与容器接触良好, 薄而平放置于试样容器内。试样容器是敞开的, 还是密闭的; 试样容器所用材料在测试温度范围应不与试样发生反应。

为确保实验结果的可重复、准确、可靠, 需进行样品的状态调节, 仪器开启 30min 到 1h 待稳定后方可进行测试。为消除热历史等因素的影响, 聚合物热分析常取二次升温的测试结果。

#### 6.1.1.5 校准

应至少用两种转变温度在待测温度范围内的标准物质或纯度在 99.99% 以上的纯物质, 用与实际测量相同的条件(如气氛及其流量、样品皿、试样质量和升降温速率等), 进行仪器的温度和能量校准。

(1) 温度校准 遵照上述基本原则, 由标准物质或纯物质升温 DSC 曲线的外推起始温度  $T_i$ , 确定对记录值的温度校正系数。温度校准的重复性应优于  $\pm 2\%$ 。 $T_{ei}$  是前基线延长线与通过峰起始边斜率最大点切线的交点温度。为防止过冷, 通常不以降温 DSC 进行校准。

(2) 能量或热功率校准 选择接近测量温度的一种或两种的标准物质或纯物质的一次相变热进行校准。

DSC 仪器的能量 (以 J 表示) 或热功率 (以 W 表示) 校准就是确定校准函数  $K(T)$  或仪器灵敏度 (以  $\text{mW/mV}$  表示) 与温度的关系, 建立仪器温度  $T$  时的电信号  $E(T)$  和通过试样的功率  $P(T)$  间的如下关系:

$$P(T) = K(T) \times E(T) \quad (6-6)$$

或以积分形式表示为:

$$\int_{t_1}^{t_2} \dot{P}(T) dt = \int_{t_1}^{t_2} K(T) \times E(T) dt \quad (6-7)$$

可通过对标准物质或纯物质熔融热或热容测量值与真值的比较进行校准 (这些物质的熔融温度与熔融热见表 6-1)。能量校准应定期进行复核, 重复性误差小于  $\pm 2\%$ 。

表 6-1 几种标准物质或纯物质的转变或熔融温度及熔融热

标准参样	转变温度或熔点 (平衡温度)/ $^{\circ}\text{C}$	熔化热 (J/g)	NIST 编号
环己烷(转变)	-83 <sup>①</sup>		NIST GM757
汞(熔化)	-389	11.47	NIST SRM2225
1,2-二氯乙烷(熔化)	-32 <sup>①</sup>		NIST GM757
环己烷(熔化)	7 <sup>①</sup>		NIST GM757
二苯醚(熔化)	30 <sup>①</sup>		NIST GM757
邻三联苯(熔化)	58 <sup>①</sup>		NIST GM757
联苯(熔化)	69.2	120.2	NIST SRM2222
硝酸钾(转变)	127.7		NIST GM758
锡(熔化)	157	28.42	NIST GM758
高氯酸钾(转变)	299.5		NIST GM758, GM759
锡(熔化)	231.9	60.22	NIST SRM2220, GM758
锆(熔化)	327.5	23.16	
铈(熔化)	419.6	107.38	NIST SRM2221a
硫酸银(转变)	430		NIST GM758, GM759
石英(转变)	573		NIST GM759, GM760
硫酸钾(转变)	583		NIST GM759, GM760
硝酸钾(转变)	665		NIST GM759, GM760
碳酸钡(转变)	810		NIST GM760
碳酸铯(转变)	925		NIST GM760

① 峰温。

此外, 玻璃化温度标准参样聚苯乙烯的外推起始温度和中点温

度分别为 104.5℃ 和 107.5℃ (NIST 编号为 NIST GM754)。

#### 6.1.1.6 实验报告

实验报告应包括如下信息：

- ① 注明参照本标准；
- ② 标明所试材料的全部信息；
- ③ 所用 DSC 仪器的类型；
- ④ 所用样品皿的类型；
- ⑤ 标准参样及其特征和用量；
- ⑥ 所用气体及其流速；
- ⑦ 取样、试样制备和试样状态调节步骤的详细情况；
- ⑧ 试样用量；
- ⑨ 样品和试样测试前的热历史；
- ⑩ 温度程序参数，包括起始温度、升温速率、终止温度和降温速率；
- ⑪ 如有试样质量变化，请予记录；
- ⑫ 测试结果；
- ⑬ 实验日期。

并需附以 DSC 曲线。

在下述的 TG、TMA、DMA 等的实验报告有许多共同之处，只是所用仪器和可提供的信息各不相同，故不再一一赘述。

### 6.1.2 玻璃化温度的 DSC 测定法

GB/T 19466.2—2004/ISO 11357-2: 1999 规定了塑料玻璃化温度的 DSC 测定法。

玻璃化温度是非晶态（或半晶）聚合物从玻璃态向高弹态转变的温度。玻璃化温度通常取 DSC 曲线发生玻璃化转变范围的中点温度，即所谓中点法（图 6-2）。玻璃化温度  $T_g$  与测量方法及实验条件有关。

#### 6.1.2.1 玻璃化转变的特征温度

(1) 玻璃化转变的外推起始温度 (extrapolated initial temperature)  $T_{ei,g}$  低温侧的外推前基线与通过 DSC 曲线转折处斜率最大点切线的交点温度。

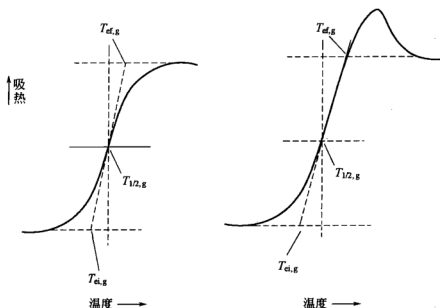


图 6-2 玻璃化温度的测定

(2) 玻璃化转变的外推终止温度 (extrapolated end temperature)  $T_{ei,g}$  高温侧的外推后基线与通过 DSC 曲线转折处斜率最大点切线的交点温度。

(3) 玻璃化转变的中点温度 (midpoint temperature)  $T_{1/2,g}$  曲线与前后两外推基线等距离线交点的温度。也可由微商 DSC 曲线的峰温求得。

#### 6.1.2.2 原理与实验

测量比热容随温度的变化, 由测得的 DSC 曲线确定特征玻璃化转变温度。

应将仪器灵敏度调节到曲线通过转变区 (阶段) 的纵坐标高度差至少是记录器满量程读数的 10% (现代仪器无需此种调节)。

试样量 5~20mg, 称量精确到 0.1mg。半晶材料应接近这个上限。

应使用与校准仪器时相同的气氛与流速, 否则需重新校准。如用分析纯的氮气, 流速为 50mL/min, 可相差  $\pm 10\%$ 。或经商定的其他气氛与流速。在开始实验前, 应预通气 5min。

对于具有反应活性的材料或有意检测特殊预处理试样的性质,

则可采用一次升温的数据。而如聚合物 DSC 测量,为消除样品热历史和形态的影响,通常是进行如下的二次升温:通气 5min 后,首先以  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到足以消除试样热历史的温度,保持温度 5min。再冷却到比预测的玻璃化温度低  $50^{\circ}\text{C}$ ,保持 5min。尔后以  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到  $T_{\text{ef,g}}$  以上  $30^{\circ}\text{C}$ ,记录 DSC 曲线。经商定也可选择其他的升、降温速率。高扫描速率有利于提高灵敏度,而低扫描速率则可改善分辨率。选择适当的扫描速率对观测精细转变来说是至关重要的。

### 6.1.3 熔融和结晶温度与熔融和结晶热的 DSC 测定法

GB/T 19466.3—2004/ISO 11357-3:1999 规定了塑料熔融与结晶的 DSC 测量方法。

可用 DSC 方法测定结晶或半晶聚合物的熔融和结晶温度及其熔融与结晶热。

#### 6.1.3.1 定义

(1) 熔融 (melting) 是指完全结晶或部分结晶物质的固体状态向不同黏度的液态间的转变阶段。该转变也称熔化 (fusion),是以 DSC 曲线的吸热峰表征的。

(2) 结晶 (crystallization) 是指物质从非晶液态向完全结晶或部分结晶固态的转变阶段。该转变是以 DSC 曲线的放热峰表征的。而对液晶来说则有所不同,上述定义中的“非晶液体”(amorphous liquid)应以“有序液体”(ordered liquid)取代。

(3) 熔化热 在恒定压力下,使某种物质熔融所需的热量,单位为  $\text{kJ}/\text{kg}$ 。

(4) 结晶热 在恒定压力下,某种物质结晶释放的热量,单位为  $\text{kJ}/\text{kg}$ 。

#### 6.1.3.2 熔融与结晶的特征温度

物质升、降温过程熔融和结晶的 DSC 曲线如图 6-3 所示。峰高应居仪器满量程的 25% 以上。连接 DSC 曲线开始偏离前后基线的起始点 (即  $T_i$  和  $T_f$ ) 确立 DSC 曲线的基线,以便由 DSC 曲线与基线所围绕的峰面积来求取熔化热和结晶热。对于 DSC 曲线出现多重峰,则对每个峰均应做如此处理。熔化是由升温 DSC 曲线测量,曲线的

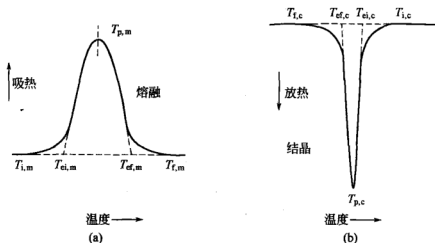


图 6-3 升温熔融与降温结晶的 DSC 曲线

起始边是指低温侧；而结晶是降温测量，起始边在高温一侧。

(1) 熔融温度  $T_m$  当物质熔化时，DSC 曲线表现为吸热峰，应测定和报道如下几点特征温度。

① 外推起始熔融温度  $T_{ei,m}$  (extrapolated initial melting temperature) 外推低温侧基线与通过曲线起始边拐点切线的交点温度，可视为转变的开始。

② 外推终止熔融温度  $T_{ef,m}$  (extrapolated end melting temperature) 外推高温侧基线与通过曲线终止边拐点切线的交点温度，可视为转变的终止。

而真正的起始和终止温度应分别是  $T_i$  和  $T_f$ ，但它们与仪器灵敏度有关，具有一定的任意性。

③ 熔融峰温  $T_p$  (peak melting temperature) DSC 曲线峰达极大(或极小)的温度。

(2) 结晶温度  $T_c$  仿上，类似地可定义外推起始结晶温度  $T_{ei,c}$ 、结晶峰温  $T_{p,c}$  和外推终止结晶温度  $T_{ef,c}$  [图 6-3 (b)]。

### 6.1.3.3 熔化和结晶热

由图 6-3 DSC 曲线峰与基线间所包围的面积，按式(6-8) 计算熔化热  $\Delta Q_f$  (结晶热  $\Delta Q_c$ )，以  $\text{kJ/kg}$  为单位：

$$\Delta Q = \frac{ABT}{W} \times \frac{\Delta Q_s W_s}{A_s B_s T_s} \quad (6-8)$$

式中,  $\Delta Q$  为试样的熔化热或结晶热,  $\text{kJ/kg}$ ;  $\Delta Q_s$  为标样的熔化热或结晶热,  $\text{kJ/kg}$ ;  $A$  为试样 DSC 曲线的峰面积,  $\text{mm}^2$ ;  $A_s$  为标样 DSC 曲线的峰面积,  $\text{mm}^2$ ;  $W$  为试样质量,  $\text{mg}$ ;  $W_s$  为标样质量,  $\text{mg}$ ;  $T$  为试样  $y$  轴灵敏度,  $\text{mW/mm}$ ;  $T_s$  为标样  $y$  轴灵敏度,  $\text{mW/mm}$ ;  $B$  为试样  $x$  轴灵敏度,  $\text{mW/mm}$ ;  $B_s$  为标样  $x$  轴灵敏度,  $\text{mW/mm}$ 。

现代仪器可自动进行上述计算。对于如聚合物固、液态比热容有明显差异时, 可利用诸如 S 形特殊型的基线, 以改善测定的结果。

#### 6.1.3.4 实验与注意事项

所用气体应为分析纯氮气或其他惰性气体。

按上述进行状态调节和校准(使用一种以上的温度和热量标准物质进行校准)。

开启仪器 0.5h 以上, 使其达到稳定状态。

气氛流速通常为  $50\text{mL/min}$ , 可相差  $\pm 10\%$ ; 试样量通常为  $5\sim 10\text{mg}$ , 精确到  $0.1\text{mg}$ 。

在开始热循环前预通气  $5\text{min}$ 。以  $20^\circ\text{C/min}$  的速率一般升温到  $T_{\text{ef},\text{m}}$  以上  $30^\circ\text{C}$ , 并保持温度  $5\text{min}$ , 以消除先前的热历史的影响, 记录第一次升温 DSC 曲线。

以  $20^\circ\text{C/min}$  的速率降温到  $T_{\text{ef},\text{c}}$  以下约  $50^\circ\text{C}$ , 记录降温 DSC 曲线。

应注意到, 由于过冷, 即使比熔融温度低许多, 有时也会不出现结晶。

在比  $T_{\text{ef},\text{c}}$  以下约  $50^\circ\text{C}$  保持  $5\text{min}$ , 尔后再以  $20^\circ\text{C/min}$  的速率一般升温到  $T_{\text{ef},\text{m}}$  以上  $30^\circ\text{C}$ , 测量二次升温 DSC 曲线。

如遇试样皿变形或有试样溢出, 则应待仪器冷却到室温, 取出试样并加以确认。与试样一起重称试样皿, 精确到  $\pm 0.1\text{mg}$  之内。如有质量损失, 应怀疑是否发生化学变化, 如试样已分解, 则应重新测试, 选择较低实验温度。

#### 6.1.4 比热容的 DSC 测定法

ISO 11357-4 和 ASTM E 1269 规定了比热容的 DSC 测定方法。



该方法一般可用于热稳定固体和液体。正常的工作温度范围是-60~600℃, 取决于实验设备和所用的样品支持器, 尚可扩展使用温度范围。

#### 6.1.4.1 定义

比热容 (specific heat capacity) 是指单位温升所需的热量 (即热容  $C$ ) 除以质量  $m$ , 单位为  $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ , 不称比热; 比定压热容  $c_p$  是定压热容  $C_p$  除以质量  $m$ , 不称定压比热容, 按规定应将“比”字加在物理量定压热容  $C_p$  前, 指该量除以质量。

比定压热容  $c_p$  可用式(6-9) 表达:

$$c_p = m^{-1} C_p = m^{-1} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (6-9)$$

式中,  $m$  为材料的质量;  $C_p$  为定压热容;  $dQ$  为材料温升  $dT$  所需的热量。

下角标  $p$  表示定压过程;  $c_p$  的单位是  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  [ $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ], 按无论分母中有几个单位, “每”字只出现一次的原则, 该单位称“千焦每千克开尔文”, 而不称“千焦每千克每开尔文”或“每千克开尔文焦耳”。

在材料未发生一级相变的温度范围, 如下方程是成立的:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dt}{dT} \times \frac{dQ}{dt} \quad (6-10)$$

#### 6.1.4.2 原理

每次测量是以相同的扫描速率进行如下 3 次实验。

- ① 空白实验 (blank run) 试样端和参比端皆为空皿。
- ② 校准实验 (calibration run) 试样端为校准物质, 参比端为空皿。
- ③ 试样实验 (specimen run) 试样端为试样, 参比端为空皿。

基线调整后比热容测量的典型 DSC 曲线如图 6-4 所示。

可分别采用连续扫描法 (continuous scanning method) 和步进扫描法 (stepwise scanning method, 也称步进升温法 stepwise heating method)。

- (1) 连续扫描法 根据 DSC 原理 (GB/T 11466.1—2004 ISO

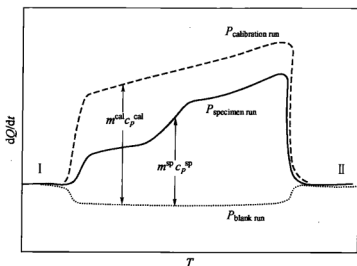


图 6-4 基线调整后比热容测量的典型 DSC 曲线  
I—在起始温度  $T_i$  的等温基线；II—在终止温度  $T_f$  的等温基线；  
横坐标可为物理量温度  $T$  或时间  $t$ ；

11357-1) 和上述比热容定义，可得到如下关系式(6-11) 和式(6-12)：

$$m^{\text{sp}} c_p^{\text{sp}} \propto P_{\text{specimen run}} - P_{\text{blank run}} \quad (6-11)$$

$$m^{\text{cal}} c_p^{\text{cal}} \propto P_{\text{calibration run}} - P_{\text{blank run}} \quad (6-12)$$

式中， $P$  为热流速率 ( $dQ/dt$ )，上角标  $\text{sp}$  和  $\text{cal}$  分别表示试样和校准物质。

测得  $P_{\text{specimen run}}$ 、 $P_{\text{calibration run}}$  和  $P_{\text{blank run}}$ ，便可利用方程式(6-14) 计算  $c_p^{\text{sp}}$ ，因为  $c_p^{\text{cal}}$ 、 $m^{\text{sp}}$  和  $m^{\text{cal}}$  值是已知的：

$$\frac{m^{\text{sp}} c_p^{\text{sp}}}{m^{\text{cal}} c_p^{\text{cal}}} = \frac{P_{\text{specimen run}} - P_{\text{blank run}}}{P_{\text{calibration run}} - P_{\text{blank run}}} \quad (6-13)$$

$$c_p^{\text{sp}} = c_p^{\text{cal}} \frac{m^{\text{cal}} (P_{\text{specimen run}} - P_{\text{blank run}})}{m^{\text{sp}} (P_{\text{calibration run}} - P_{\text{blank run}})} \quad (6-14)$$

(2) 步进扫描法 步进扫描法是将待测的总的温度范围分割成小的区间，对每个温度区间进行上述的 3 个实验而构成完整的测量。由热流曲线的积分可求得在该温度区间内消耗的(总)热量  $\Delta Q$ ，将该热量除以温度区间  $\Delta T$  和试样质量，即可得到比热容

[见式(6-9)]:

$$c_p^{\text{sp}} \propto \frac{1}{m^{\text{sp}}} \left( \frac{\Delta Q^{\text{sp}}}{\Delta T} \right)_p \quad (6-15)$$

$$c_p^{\text{cal}} \propto \frac{1}{m^{\text{cal}}} \left( \frac{\Delta Q^{\text{cal}}}{\Delta T} \right)_p \quad (6-16)$$

将温度区间  $\Delta T$  保持恒定, 联立方程(6-15) 和方程(6-16), 于是:

$$c_p^{\text{sp}} = \frac{m^{\text{cal}}}{m^{\text{sp}}} \times \frac{\Delta Q^{\text{sp}}}{\Delta Q^{\text{cal}}} c_p^{\text{cal}} \quad (6-17)$$

### 6.1.4.3 实验

(1) 仪器和试样 DSC 仪器、样品皿、分析天平、试样及其状态调节遵照 ISO 11357-4 的有关规定执行。

相同材质的试样皿和参比物皿应具有同样的形状, 质量尽可能接近。如果仪器相当稳定, 校准物皿与空皿的质量差业经校正, 则同一空白实验和校准实验结果可以使用若干次测量。将  $c_{p, \text{pan}}(T)$   $\beta \Delta m$  项填加到校准实验的热流速率, 便可得到适当的校正, 式中  $c_{p, \text{pan}}(T)$  项是校准皿与温度有关的比热容,  $\beta$  是升温速率,  $\Delta m$  是校准皿与空白皿的质量差。同样的做法也可用于试样实验与空白实验的质量差。

(2) 实验步骤 样品皿的选择、仪器的调整以及校准物质和试样的测量按如下要求进行。

① 样品皿的选择 准备 3 个样品皿及质量几乎相同的盖子。此外, 材质、尺寸、敞开或密封型也均应一样。

② 仪器的设置与等温基线调整 将一对带盖的空皿置于 DSC 样品支持器。

a. 连续扫描法 设置如下的温度程序。

(a) 设置起始温度  $T_i$  和终止温度  $T_f$ , 要在一宽温度范围有更精确的结果, 则可将整个范围化成两个或更多的部分, 每部分有 50~100K 的温度范围。第 2 温度范围的  $T_i$  应比第 1 温度范围  $T_f$  低 20K, 以确保充分覆盖。

(b) 设定扫描速率。

(c) 设定等温阶段的时间段 (图 6-5 的阶段 I 和 II), 以稳定各自的等温基线, 通常是在 2~10min。某些量热计, 如 Calvet 型量热计达稳定基线则需 30min。

按连续扫描法测量的 DSC 曲线如图 6-5 所示。

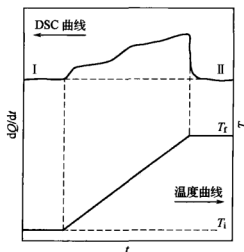


图 6-5 连续扫描法 DSC 曲线

I—在  $T_i$  的等温基线; II—在  $T_f$  的等温基线

b. 步进升温法 当试样的比热容确系与温度关系不大时, 则可采用步进升温法, 该法是将热流量在一个小温度区间将热流量积分, 在所考虑的温度范围得到一系列个别的比热容值。该法应注意等温阶段的时间区间应足够长, 得以基线稳定; 并且该法勿应用于出现一级相转变的温度范围。

步进升温法按如下方式进行:

- 设定起始温度  $T_i$  和终止温度  $T_f$ ;
- 设定温度增量, 通常 5~10K;
- 将温度扫描速率设定到 5K/min 或 10K/min;
- 设定等温阶段的时间间隔, 通常在 2~10min。

步进升温法的 DSC 曲线如图 6-6 所示。

此外, 尚应注意仪器灵敏度的设置与基线的调整。

c. 仪器灵敏度的设置 应将热流速率的灵敏度设定在测得的纵坐标跨度至少是满量程的 80%。

d. 前后基线的调整 通过调整仪器使升温阶段前后各自等温

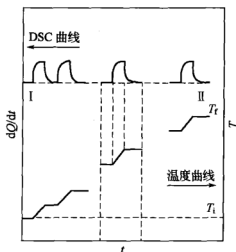


图 6-6 步进升温法的 DSC 曲线

I—在  $T_i$  的等温基线；II—在  $T_f$  的等温基线

基线处于几乎相同的纵坐标位置。如基线的重复性欠佳，则应考虑样品皿的污染、盖的位置、气体流速的稳定性、试样分解或挥发、样品皿与试样的化学反应等因素的影响。

③ 校准物质与试样的比热容测量 用分析天平准确称取校准物质，比如将纯度在 99.9% 以上的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （合成蓝宝石）盛于按上述条件选取的试样皿中，将盛有校准物带盖的试样皿置于样品支持器，并进行 DSC 测量。校准物质的热容应尽可能与待测试样的热容相匹配，以减小系统误差。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在不同温度的比热容见表 6-2。

空白实验则用空皿进行同样的测量。

与校准物质相仿，进行试样测量。

试样实验、校准实验和空白实验所用样品皿质量的较小差异可按 6.1.4.3 (1) 中所述的方法进行校正。

连续扫描法和步进升温法的测量结果分别按上述式(6-14) 和式(6-17) 计算比热容。

### 6.1.5 特定反应曲线温度与时间、反应热与反应程度

ISO 11357-5 规定了反应温度与时间、反应热与反应程度的 DSC 测定法。

表 6-2 纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在 120~780K 温度区间的比热容

温 度		比热容 /[J/(g·K)]	温 度		比热容 /[J/(g·K)]
/K	/℃		/K	/℃	
120.00	-153.15	0.1969	440.00	166.85	0.9875
130.00	-143.15	0.2350	450.00	176.85	0.9975
140.00	-133.15	0.2740	460.00	186.85	1.0070
150.00	-123.15	0.3133	470.00	196.85	1.0160
160.00	-113.15	0.3525	480.00	206.85	1.0247
170.00	-103.15	0.3913	490.00	216.85	1.0330
180.00	-93.15	0.4291	500.00	226.85	1.0408
190.00	-83.15	0.4659	510.00	236.85	1.0484
200.00	-73.15	0.5014	520.00	246.85	1.0556
210.00	-63.15	0.5355	530.00	256.85	1.0626
220.00	-53.15	0.5682	540.00	266.85	1.0692
230.00	-43.15	0.5994	550.00	276.85	1.0756
240.00	-33.15	0.6292	560.00	286.85	1.0816
250.00	-23.15	0.6576	570.00	296.85	1.0875
260.00	-13.15	0.6845	580.00	306.85	1.0931
270.00	-3.15	0.7101	590.00	316.85	1.0986
280.00	6.85	0.7342	600.00	326.85	1.1038
290.00	16.85	0.7571	610.00	336.85	1.1088
300.00	26.85	0.7788	620.00	346.85	1.1136
310.00	36.85	0.7994	630.00	356.85	1.1182
320.00	46.85	0.8186	640.00	366.85	1.1227
330.00	56.85	0.8372	650.00	376.85	1.1270
340.00	66.85	0.8548	660.00	386.85	1.1313
350.00	76.85	0.8713	670.00	396.85	1.1353
360.00	86.85	0.8871	680.00	406.85	1.1392
370.00	96.85	0.9020	690.00	416.85	1.1430
380.00	106.85	0.9161	700.00	426.85	1.1467
390.00	116.85	0.9295	720.00	446.85	1.1537
400.00	126.85	0.9423	740.00	466.85	1.1604
410.00	136.85	0.9544	760.00	486.85	1.1667
420.00	146.85	0.9660	780.00	506.85	1.1726
430.00	156.85	0.9770			

该法适用于处于固态或液态的单体、预聚物和聚合物，所试物质可含填料和（或）引发剂（可为固态或液态）。

该法可以 DSC 曲线表示试样不同阶段的反应。应当心某些物

质反应可能会失控，表现出一定的危险性。

#### 6.1.5.1 定义

(1) 聚合 (polymerization) 单体或单体混合物转变为聚合物的过程。

(2) 交联 (crosslinking) 高分子链间形成多重分子共价键或离子键的过程。

(3) 转化度 (degree of conversion) 在反应过程，处于尚未反应的物量与起始物量所做的比较。转化度与反应时间和温度有关。

#### 6.1.5.2 实验

如样品为液体树脂或某种混合物，应含试样量（填料除外）5~20mg。

对于处于液相的单体和预聚物（尤其是有的组分易挥发），则应采用耐高温、高压的密封试样皿进行状态调节和实验。

依实验目的可分别采用升温法或恒温法。

(1) 升温法 以 5~20℃/min 的范围从室温升温到足够高的温度，记录整个反应峰，并以相同的升温速率测试待比较的所有实验。通过预备实验确定分解温度。

(2) 恒温法 可将量热仪预先恒温；或将试样在室温放入试样皿，以尽可能快的速度升温到恒定的测试温度。

预恒温法的步骤如下：

- ① 将参比皿置于量热仪中；
- ② 将仪器设定到欲测量的温度；
- ③ 使量热仪恒定在选定的温度 5min；
- ④ 将盛有试样的试样皿置于量热仪中；
- ⑤ 记录 DSC 曲线。

(3) 剩余反应热的测量 恒温实验（即聚合反应）结束，将仪器连同仍在其中的试样一起冷却到室温。然后以升温法同样的速率加热试样，以确认是否仍有剩余反应热（即是否出现尚存的聚合）。如有，则将这部分反应热加到恒温反应热中，测得总反应热。

#### 6.1.5.3 实验结果的表达

(1) 升温法特征温度和反应热的确定 如图 6-7 所示。

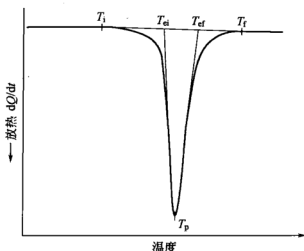


图 6-7 升温法放热峰的 DSC 曲线

图 6-7 所示的特征温度如下。

①  $T_i$  反应的起始温度，相应于 DSC 曲线开始偏离起始基线的温度。

②  $T_{ei}$  外推起始温度，相应于 DSC 曲线低温侧的外推基线与通过曲线起始边拐点切线的交点温度。

③  $T_p$  最大反应速率温度，相应于 DSC 曲线峰顶的温度。

④  $T_{ef}$  外推终止温度，相应于 DSC 曲线高温侧的外推基线与通过曲线终止边拐点切线的交点温度。

⑤  $T_f$  反应的终止温度，相应于 DSC 曲线返回后基线的温度。

反应热  $\Delta Q_R$  (以 J/g 为单位) 是由从  $T_i$  到  $T_f$  的反应峰和基线围绕的反应峰面积的积分求得。

(2) 恒温法特征时间和反应热的确定 恒温法的 DSC 曲线如图 6-8 所示。

时间  $t_0$  试样达到温度平衡，从  $t_0$  算起可确定如下时间 (图 6-8)。

①  $t_i$  反应的起始时间，相应于 DSC 曲线偏离起始基线的时间。

②  $t_{ei}$  外推起始时间，相应于 DSC 曲线低温侧的外推基线与通过曲线起始边拐点切线的交点的时间。



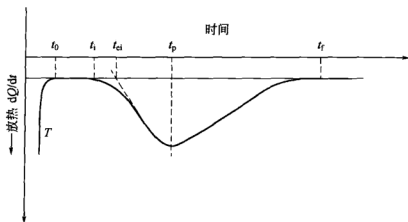


图 6-8 恒温法放热峰的 DSC 曲线

③  $t_p$  达最大反应速率的时间，相应于 DSC 曲线峰顶的时间。

④  $t_f$  反应的终点，相应于 DSC 曲线返回后基线的时间。

恒温阶段的反应热是由反应峰和从  $t_i$  到  $t_f$  基线之间面积的积分求得的。

为测得如图 6-8 的反应峰，需选择合适的测试温度，如果反应速度过快，反应瞬间开始（图 6-9），这时无法测定  $t_i$  和  $t_{ei}$ ，取时间  $t_i$  等于  $t_0$ 。这种情况应降低反应温度。

(3) 转化度的测定 转化度  $\alpha$  与升温法温度或恒温法时间有关，可由 DSC 曲线确定。

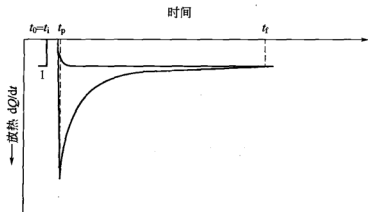


图 6-9 反应瞬时开始的放热峰 DSC 曲线

① 由升温 DSC 曲线计算  $\alpha$  转化度可由如下关系式求得（图

6-10):

$$\alpha = \frac{\Delta Q_i}{\Delta Q} \times 100\% \quad (6-18)$$

式中,  $\Delta Q_i$  为到温度  $T_i$  的部分反应热, 相当于  $T_i$  和  $T_i$  之间的部分峰面积;  $\Delta Q$  为总反应热, 相当于  $T_i$  和  $T_f$  之间峰的总面积。

转化度随着温度  $T_i$  而增加, 典型示例如图 6-11 所示。

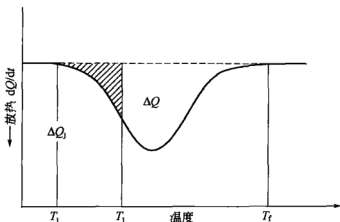


图 6-10 由升温 DSC 曲线计算转化度

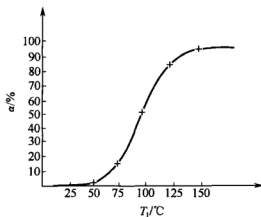


图 6-11  $\alpha$  随温度增加

② 由恒温 DSC 曲线计算  $\alpha$  转化度可由如下关系式求得 (图 6-12):

$$\alpha = \frac{\Delta Q_k}{\Delta Q_i} \times 100\% \quad (6-19)$$

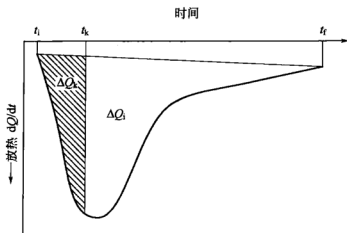


图 6-12 由等温 DSC 曲线计算转化度

式中， $\Delta Q_k$  为到时间  $t_k$  的部分反应热，相当于  $t_i$  和  $t_k$  间的部分峰面积； $\Delta Q_i$  为总反应热，相当于  $t_i$  和  $t_f$  之间峰的总面积。

如果由等温法测得的  $\Delta Q_i$  比由升温法测得的反应热  $\Delta Q$  小，则应以  $\Delta Q$  代替  $\Delta Q_i$ ，以便求得真正的转化度。 $\alpha$  随时间的增加如图 6-13 所示。

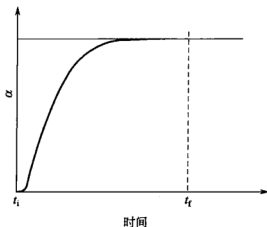


图 6-13  $\alpha$  随时间的增加

该项实验的精密度尚待取得各实验室间的共同实验数据后确定。

### 6.1.6 氧化诱导期的 DSC 测定法

ISO 11357-6 规定了聚合物材料氧化诱导期的 DSC 测定法。对

于充分稳定化的复合型聚烯烃树脂、原材料或制品均适用于本法，也可应用于其他塑料。

#### 6.1.6.1 定义与原理

氧化诱导期 (oxidation induction time, OIT) 是指稳定化材料耐氧化分解的一种相对度量。是以量热测量材料在某一特定温度、常压氧气氛下起始氧化放热的时间间隔来确定的。

加有抗氧化稳定剂体系的试样处于某一特定恒温的氧气流下，测量其抑制氧化时间。OIT 是对所试材料稳定化水平 (等级) 的一种评价。它与试样可氧化的表面积有关。

在某一惰性气体环境 (如氮气流)，将试样和参比物等速升温。当达到预定温度，将气氛转换成氧气，并保持相同的流速。然后将试样处于恒温，一直到热分析曲线呈现氧化反应。OIT 是由通氧算起到开始氧化反应的时间间隔。试样放热 (或温度) 的突然升高，标志氧化的开始，这可用差示扫描量热计 (DSC) 观测。OIT 可由等温实验记录的数据测得。

OIT 可以表明试样中所含有效抗氧剂的水平。不过，在解释数据时应注意，因氧化反应动力学是温度和样品中所含添加剂固有性质的函数。例如，OIT 结果常用于筛选最宜树脂配方，而挥发性抗氧剂或氧化反应活化能的差异有可能得出并非理想的 OIT 结果，即使推测制品原来可以使用的温度，实则不然。还应注意到本实验是以纯氧进行的，在普通的气氛下，OIT 会更长。

#### 6.1.6.2 实验

(1) 仪器和材料 测定 OIT 的 DSC 仪器、样品皿以及所用气氛应满足如下要求。

① DSC 仪器 在整个实验过程 (通常 60min)，实验温度的波动应小于  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，最高温度至少应能达到  $600^{\circ}\text{C}$ 。

可以使用某些可精确控制恒温的各类仪器。也可在两个不同的恒定温度进行实验，而每个温度应尽量精确确定，然后内插或外推到特定的实验温度 (见 6.1.6.3 节)。上述任何一种方法均可按要求跟踪和连续调节试样温度。无法自动操作的仪器需增设计时器来跟踪经过的时间。

② 样品皿 应采用敞开的铝皿等。样品皿的材料成分可能会因有催化效应而严重影响 OIT 实验结果。使用的容器体系的类型是由所试材料的用途决定的,用于电线电缆工业的聚烯烃一般要求用铜样品皿或铝样品皿;而用于地膜和防雾滴膜,则专门用铝样品皿。

③ 氧 应使用 99.5% 超高纯级极其干燥的氧。使用加压气体要求确保安全和合理处置。氧气是一种可激烈加速燃烧的强氧化剂,应使油脂远离使用或储存氧的设备。

④ 氮 应使用 99.99% 超高纯级极其干燥的氮。

⑤ 气体选择转换开关和调节器 在氮气和氧气间需设置转换开关。气体转换开关点和仪器样品池间的距离要小,滞后时间应小于 1min,以减小开关体积。对于流速 50mL/min,则滞后体积小于 50mL。若已知滞后时间,便可提高精密度,测定滞后时间的一种可能的办法是利用未稳定化的材料进行一次实验,该材料在有氧存在时便立即氧化,由该项实验可对后来的 OIT 测定做修正。

⑥ 流量计 可用旋转流量计或皂膜流量计校准氧气流量。

(2) 样品 样品制备应注意如下各项。

① 按照 ISO 295 的规定,在分析前将待测样品模压成厚度  $(250 \pm 15) \mu\text{m}$  的试片,制得形态和质量一致的样品。在模具温度下加热不得超过 2min。用钻孔刀具由试片切割圆盘状试样,小圆盘状试样可平放到样品皿内。由试片切割的试样质量约为 5~10mg,这与样品密度有关。不要叠加试样来增加质量。

② 试样也可由注射成型的样品或从熔体流动挤出样条来制备。应从垂直挤出样条的长度方向切割。凭肉眼检查试样确保无空隙。观测的性质与所试材料及其加工的历史、尺寸和工作环境有关,样品和试样制备方法对结果的一致性及其意义是至关重要的。另外,试样面积对体积之比的差异、样品的非均一性、残余应力或试样与样品皿接触不良均会使测量精密度变差。有时分析前尚需对样品进行均匀化,以减小稳定剂浓度的局部变动。可采用配有混料头的扭转流变仪在氮气下进行混溶,如聚乙烯和聚丙烯分别在 150~160℃ 和 180~190℃ 以 60r/min 混合 10min,尔后将样品在氮气或冰水中冷却,再将所需量的试料模压成试片。

③ 由管材或配件制备试样。例如参照标准方法由管材或配件切割圆盘形试件，制得质量 5~10mg 的试样。由厚壁管材或配件按如下步骤制备试样：用内孔钻机沿半径方向横向切取管材或配件的壁，使由钻孔切取的样条直径略小于样品皿的内径。在切割操作过程防止试样过热。从样条切取规定质量的圆盘状试样。如想了解表面效应，则从内外表面切取圆盘状试样，并将原表面朝上进行实验。如需得知基础材料的特性，则可抛开内外表面而由中间部分切取圆盘状试样。

此外，测试前仍需进行试样的状态调节。

(3) 温度校准 该过程使用两点校准步骤。例如，可用铜和锡作为聚烯烃的校准物质，因其相应的熔点包括了所试的温度范围(180~220℃)；如分析其他塑料，则需变更校准物质。校准应使用密封样品皿在氮气氛下进行。熔化校准实验可概括如下。

① 铜 从室温~145℃以 10℃/min 升温，145~165℃以 1℃/min 升温。

② 锡 从室温~220℃以 10℃/min 升温，220~240℃以 1℃/min 升温。

#### (4) 实验步骤

① 将仪器设置到待测状态。

② 装试样到样品皿 如试样是从板材或配件的内表面或外表面切割的，应使其待测面朝上放入样品皿。称量试样到最接近±0.5mg，这时尚未测量热流量。将圆盘状试样放入合适形式的样品皿。如需加盖，则应将其刺穿，可令氧气流通过试样。除非样品皿是可通气的，否则无需密封。

③ 将样品皿放入仪器。

④ 氮气流 使用与校准仪器相同的清洗气流速。流速或气体的任何变化均需重新校准。通常的氮气流速是 (50±5)mL/min。

⑤ 灵敏度调整 调到使曲线呈阶段状变化时的纵坐标差不小于记录装置满量程的 10% 以上。

⑥ 测试温度的选择 在开始升温循环前，先在室温预吹 5min。

在氮气流下以 20℃/min 的速率开始从室温到实验温度（聚乙

烯通常是 200℃) 程序升温。如试样测得的 OIT 小于 10min, 则应在较低的温度重试; 而若试样测得的 OIT 大于 60min, 则要在较高的温度再试。

达到设定的温度, 便停止程序升温, 并将试样在设定温度平衡 5min。

开启记录仪。

平衡时间过后, 流通气更换为流速  $(50 \pm 5)$  mL/min 的氧气 (对氧气也经流速校准), 标记改变为氧气流的该切换点作为实验的零点。

继续等温操作, 一直到至少呈现明显放热效应后的 2min (图 6-14)。或者按产品说明的要求结束实验。

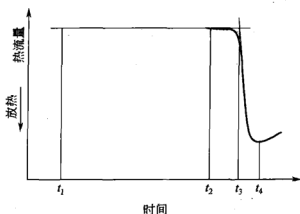


图 6-14 典型的热氧化稳定性曲线 (切线分析法)

$t_1$ —氧气流切换点;  $t_2$ —氧化始点;

$t_3$ —切线法始点;  $t_4$ —氧化峰时间

实验完成, 将气体选择开关切换回氮气, 并将仪器冷却到室温。如尚待做进一步的实验, 将仪器冷却至 60~70℃ 以下, 以避免试样的进一步氧化。

将 DSC 样品池在空气 (或氧气中) 升温到 600℃ 并保持 5min, 以清理其污染, 清理次数遵照实验室规程。

#### 6.1.6.3 实验结果表达

实验数据以  $y$  轴为热流速率,  $x$  轴为时间画图,  $x$  轴应尽可能扩展, 以便于分析。

(1) 方法 1 将记录的基线延长超过氧化反应放热的起始点，外推通过该放热峰最大斜率点切线与延长基线相交（图 6-14），由零时到交点测定 OIT（ $\pm 0.1\text{min}$ ）。

(2) 方法 2 上述切线法是确定交点的一种较为方便的办法，但如果放热峰有一个缓慢的前缘，则选择放热曲线合适的切线较难。如氧化反应较为缓慢，则可能出现带有缓慢前缘的放热峰，这时如使用切线法，无法明确选择合适的切线，可使用固定离距法（offset method）。该法是在距离最初基线  $0.05\text{W/g}$  处（或预定的其他值）画一平行于最初基线的第二条基准线，这第二条线与放热信号的交点是定义作起始氧化（onset of oxidation，图 6-15）。

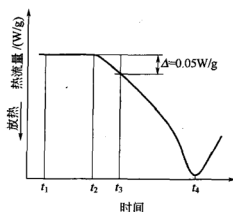


图 6-15 计算 OIT 的固定距离法

$t_1$ —氧气流切换点； $t_2$ —氧化始点；  
 $t_3$ —切线法始点； $t_4$ —氧化出峰时间

(3) 方法 3 也可采用如图 6-16 所示的线性内插法确定氧化诱导期。

实验步骤如下。

首先在氮气流（ $50 \pm 5$ ） $\text{mL/min}$  下，从室温升温到某一温度，并恒定在该温度（温度波动小于  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ），5min 后改换成氧气流（ $50 \pm 5$ ） $\text{mL/min}$ ，以此作为实验的起始时间，待 DSC 曲线达极大放热速率（即曲线的拐点）后至少再持续 2min，记录上述过程的完整 DSC 曲线。实验结束再更换氮气流冷却至室温，再仿上测量第 2 个试样在另一温度的 DSC 曲线。两次实验温度至少相差  $1^\circ\text{C}$ ，最好在  $2^\circ\text{C}$  之内。



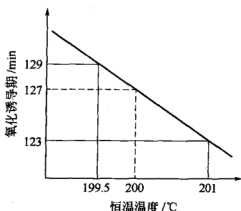


图 6-16 确定在 200°C 氧化诱导期  
OIT 的线性内插法

然后按上述方法 1 或方法 2 确定 OIT，如上述两个实验的结果 A (199.5°C, 129min) 和 B (201°C, 123min)，再内插确定在这两点间的某一温度（如 200°C）的氧化诱导期。

### 6.1.7 结晶动力学的 DSC 测量法

ISO 11357-7 规定了利用差示扫描量热法 (DSC) 研究部分结晶聚合物结晶动力学的等温和非等温两种方法。该法仅可应用于业已熔融的聚合物。如在测试过程聚合物的分子结构有所改变，此法不适用。

#### 6.1.7.1 定义

(1) 结晶动力学 考虑诸如时间、温度、压力、应力和分子结构等变量的影响，描述某种材料的结晶速率。这些因素以及任何的添加剂、填料或杂质均可改变聚合物结晶结束时的结晶度。

(2) 相对结晶度  $\alpha$  在某一特定时间或某一特定温度的结晶度与结晶结束时的结晶度之比。

相对结晶度是由在每个时间或每个温度的部分结晶热与结晶总热量  $\Delta Q_c$  之比给出的：

$$\alpha_{t \text{ 或 } T} = \frac{\Delta Q_{t \text{ 或 } T}}{\Delta Q_c} \quad (6-20)$$

式中， $\alpha_t$ ， $\Delta Q_t$  为等温模式给定时间的相对结晶度和结晶热； $\alpha_T$ ， $\Delta Q_T$  为非等温模式给定温度的相对结晶度和结晶热。

对于 DSC 来说，相对结晶度可由 DSC 曲线结晶峰在每个时间

或每个温度的部分面积与峰的总面积之比来确定。

由上述定义可见,这里的相对结晶度是指以总热量为基准在每个时间或每个温度所释放热量的部分分数。

### 6.1.7.2 聚合物结晶动力学的理论方程

(1) 等温结晶 兹列举等温结晶的 Avrami 方程和 Sestak Berggren 方程。

#### ① Avrami 方程

$$x_t = x_\infty [1 - \exp(kt^n)] \quad (6-21)$$

#### ② Sestak Berggren 方程

$$d\alpha/dt = Z\alpha^m (1-\alpha)^n \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6-22)$$

式中,  $n, m$  为反应级数;  $E$  为活化能;  $R$  为气体常数;  $T$  为热力学温度;  $Z$  为前置因子;  $\alpha$  为相对结晶度。

(2) 非等温结晶 列举 Ozawa 方程和 Nakamura 方程

#### ① Ozawa 方程

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left[-K_0(T)\frac{1}{C^m}\right] \quad (6-23)$$

式中,  $\alpha(T)$  为在温度  $T$  时的相对结晶度;  $C$  为降温速率 ( $-dT/dt$ );  $K_0(T)$  为描述降温过程的函数;  $m$  为 Ozawa 指数。

#### ② Nakamura 方程

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left\{-\left\{\frac{1}{C}\int_{T(0)}^{T(t)} [k(T)]^{1/n} dT\right\}^n\right\} \quad (6-24)$$

式中,  $\alpha(T)$  为在温度  $T$  时的相对结晶度;  $C$  为降温速率 ( $-dT/dt$ );  $k(T)$  为在温度  $T$  时的结晶速率常数;  $n$  为 Avrami 指数。

### 6.1.7.3 实验

(1) 仪器和材料 使用满足如下要求的差示扫描量热仪:

① 可等速升、降温, 甚至可达  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

② 可保持测试温度恒定在  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以内达 60min 以上以及 ISO 11357-1 中规定的若干条款;

- ③ 坩埚所用的材料不应改变聚合物的结晶动力学;
  - ④ 使用分析纯的干燥惰性清洗气,以防氧化和水解降解;
  - ⑤ 此外,温度校准参照 ISO 11357-1,仅以升温模式进行。等温或降温模式的温度校正项是由不同升温速率测量值的线性外推确定的。升、降温模式温度标尺的线性是由无过冷的材料核对的。建议使用液晶的液-液转变或使用 4,4'-氧化偶氮基苯甲醚来核对。
- (2) 实验步骤 聚合物结晶动力学研究可按上述两种模式进行。

为避免结晶过程试样本身的升温,应根据材料结晶释放的热量来选择试样量。如旨在对不同等级聚合物进行比较测量,则需使试样质量相差在 $\pm 0.5\text{mg}$ 之内。

① 聚合物的熔融 对于等温和非等温这两种方法,热循环的第一步就是将聚合物熔融,以消除可改变试样结晶动力学的所有基元。为此,通常是以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  或  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率将试样温度升至外推终止熔融温度以上约  $30^\circ\text{C}$ ,并保持  $3\sim 5\text{min}$ 。通过预备实验确定这些最宜条件,防止进一步造成聚合物分子结构的改变。

② 等温结晶 熔融阶段结束后,将试样迅速冷却到所选温度。等温阶段的开始就是结晶开始的时间  $t_0$ 。等温阶段结束的时间  $t_i$ ,即测得完成结晶曲线的时间,与结晶速率有关,通常至少是达到极大结晶速率时间  $t_{\max}$  的 5 倍。在不同温度至少进行 3 次实验。等温温度是由仪器的规格限定的,在降温过程就开始结晶这样的数据是不合适的(图 6-17)。

③ 非等温结晶 熔融阶段结束后,以选定的等速降温速率将试样冷却到终止结晶温度以下至少  $10\sim 20^\circ\text{C}$ 。以不同的降温速率进行 3 次以上。

#### 6.1.7.4 结果的表达

分别就等温结晶和非等温结晶叙述如下。

(1) 等温结晶 对某一特定恒定温度的每次实验,确定  $\alpha(t)$  随时间  $t$  的变化,并记录如下数值(图 6-18 和图 6-19):

- ① 达极大结晶速率的时间(以结晶峰顶测定的)  $t_{\max}$ ;
- ② 在  $t_{\max}$  时的相对结晶度  $\alpha_{t_{\max}}$ ;

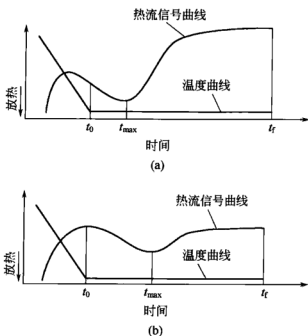


图 6-17 不合适 (a) 和良好 (b) 的等温实验 DSC 曲线

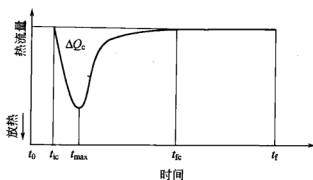


图 6-18 等温结晶阶段的热流信号

- ③ 相对结晶度达 0.5 时的结晶时间  $t_{0.5}$ ;
- ④ 结晶热  $\Delta Q_c$ ;
- ⑤ 起始结晶时间和终止结晶时间  $t_{ic}$  和  $t_{fe}$ ;
- ⑥ 等温结晶结束的时间  $t_f$ 。

(2) 非等温结晶 对特定降温速率的每次实验, 确定  $\alpha$  随温度的变化  $\alpha_T$ , 并至少记录在降温阶段的如下数值 (图 6-20 和图 6-21):

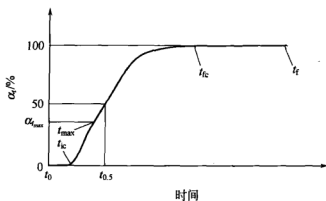


图 6-19 等温结晶阶段  $\alpha_t$  的变化

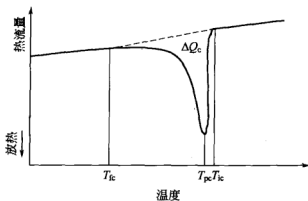


图 6-20 降温 DSC 曲线

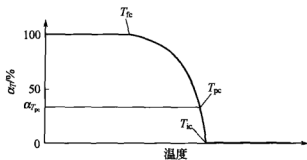


图 6-21 降温阶段  $\alpha_T$  的变化

- ① 结晶峰温  $T_{pc}$ ;
- ② 在  $T_{pc}$  时的相对结晶度  $\alpha_{T_{pc}}$ ;
- ③ 结晶热  $\Delta Q_c$ ;

④ 起始结晶温度和终止结晶温度  $T_{ic}$  和  $T_{fc}$ 。

起始和终止结晶温度分别是 DSC 曲线放热峰偏离和返回理论基线的点。

结晶动力学可按 6.1.7.2 节的理论方程和有关文献求解动力学参数和确定结晶机理。并可据此来比较不同的聚合物。

## 6.2 热重法 (TG) 的标准

### 6.2.1 热重法 (TG) 通则

ISO 11358 Plastics-Thermogravimetry (TG) of Polymers-General Principles 是由 ISO 塑料技术委员会 (ISO/TC61) 的物理化学分委员会 (SC-5) 提出的。

本法适用于液体或固体样品的分析, 固体样品可为片状、粒状或粉末状, 纤维状样品剪切成合适的尺寸也可用该法分析。热重法可用于测定聚合物的(氧化)分解温度和分解速率, 同时可测量样品所含挥发物、添加剂和(或)填料的量, 快速评定电绝缘材料的耐温等级, 以及聚合物-聚合物或聚合物-添加剂的相互作用。热重测量可按动态模型或等温模型进行。

#### 6.2.1.1 定义

(1) 动态质量变化测量 (dynamic mass-change determination) 在程序变温速率下记录试样质量随温度  $T$  变化的一种技术。

(2) 等温质量变化测量 (isothermal mass-change determination) 在恒温  $T$  记录试样质量随时间  $t$  变化的一种技术。

按上述方法测得的质量变化记录称热重曲线 (TG curve), 纵坐标为质量  $m$ , 横坐标为温度  $T$  和时间  $t$ 。

#### 6.2.1.2 热重法实验

(1) 仪器 热重法测量的设备包括以下各部分。

① 热天平 可为零位式或偏转式。试样量小于 50mg, 热天平的测量精度为  $\pm 0.020\text{mg}$ 。热天平的结构应使气流通过试样周围, 并以恒定的速率传递热流。

② 炉子 应有一个低热质的护罩, 从室温到  $1000^{\circ}\text{C}$  的温度范

围可快速或慢速升、降温（一般至少  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）。

③ 测温传感器 可测量试样温度，应置于尽量接近试样的部位。

④ 控温程序器 在预定的温度范围可实现线性扫描速率。

⑤ 记录装置 可以某种方式记录试样质量和温度或时间，显示质量损失和温度或时间的关系。为此 X-Y 记录仪是适宜的。

⑥ 样品支持器 具有足以盛装至少 5mg 样的形状和尺寸，并由可承受最高使用温度的材质制成。

⑦ 流通气体 干燥空气或氧气（氧化条件），或者是氧的体积分数在 0.001% 以下的合适的惰性气体（非氧化条件）。这两种情况，流通气水分的质量分数均应小于 0.001%。

⑧ 流量计 可测量气体流速从  $50\text{mL}/\text{min}$  到  $150\text{mL}/\text{min}$ 。

⑨ 天平 可以 0.01mg 的准确度测量试样的起始质量。

(2) 试样准备 如上所述，试样可以是液体或固体（粉末、片状、粒子或切片）。

对于制成品，试样应采用通常使用的形式，用切片机或刀片切成适宜于试样支持器的尺寸。样品尺寸和形状通常与样品支持器有关。表面积会影响总的结果，例如表面积大的试样与表面积较小的试样相比，两者质量相同的话，则较小表面积试样的变化速率通常较慢。

除另有规定（或约定）外，测量前试样应在  $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  和相对湿度  $50\% \pm 5\%$  的条件下进行状态调节。除非所得样品量较少，试样量应在 10mg 以上。

### (3) 校准

① 质量校准 无任何气流通过热天平（为防止浮力和对流效应的干扰），利用从 10mg 到 100mg 的校准砝码按下述步骤校准热天平：首先将热天平调零，然后将校准砝码放上热天平，并测量相应的质量变化。如需要，应调节热天平，使其测量的质量等于校准砝码的质量。

② 温度校准 放置测温传感器（一般为热电偶），以求最精确地读取试样温度，放置的位置对每种仪器会有所不同。要用与实际测量相同的气氛、气体流速和升温速率来进行温度校准。如只是使用热天平，则采用如下步骤。

首先, 从 GM 761 5 种标样选择两种以上作为标准参样 (standard reference material), 所选参样的居里温度接近待测的温度范围。如有可能, 应使待测的温度范围处于所选两种参样的居里点之间。

其次, 以与实际测量相同的升温速率开始升温, 根据居里转变温度的起始温度  $T_A$ 、中点温度  $T_C$  和终止温度  $T_B$  进行温度校准。

国际热分析协会 (International Confederation for Thermal Analysis, ICTA) 和美国标准与技术学会 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 指定 GM 761 为一定范围的居里 (磁性转变) 温度标准 (表 6-3)。

表 6-3 热重法磁性转变标准参样 NIST GM761 单位:  $^{\circ}\text{C}$

标准参样	$T_A$	$T_C$	$T_B$	标准参样	$T_A$	$T_C$	$T_B$
合金 Permanorm 3	253	259	267	合金 Permanorm 5	451	455	458
镍	351	353	355	合金 Trafoperm	749	750	751
镍铁合金	378	382	386				

如果热天平与 DSC 或 DTA 检测器联用, 建议用由 NIST 或 ICTA 开发的 DSC 或 DTA 校准的标准参样进行热天平的温度校准。质量损失速率与试样的氧化速率有关, 因此也就与所施加的气氛及其流速有些关系, 因而务必采用与实际测量相同的气氛和流速进行测量。

#### (4) 实验步骤

① 预备实验 当有气体流过, 热天平会产生浮力和对流的改变。即使并无质量的真正变化, 也会观察到质量的表现变化, 而降低质量测量的准确度, 建议在与实际实验相同的升温速率和气体流速的条件下进行无试样的预备实验, 以观察表现质量变化。质量测量的精密度不会比预备实验测得的结果更佳。

热重法实验可以温度扫描式和恒温式两种方式进行。

② 温度扫描式 (temperature scanning mode) 该法的实验步骤如下。

首先, 称取试样。



其次，调整热天平的零点。

再次，将盛有试样的样品支持器放置在热天平上。选择气体流速，开始通气和记录起始质量。若在严格惰性气氛下进行研究，则需抑或用真空泵抽空热天平，然后充满惰性气体；抑或在记录质量前用高流速惰性气体长时间吹扫。

如有可参照的标准，则可遵照该标准指定的程序设定温度程序。程序包括起始和终止温度、若干次恒温和在程序温度间的升温速率。

最后，开始执行温度程序和记录热重曲线。

测量过程可能会有气体的变化，这时需使用相同的流速。此外，建议使用具有密度相类似的气体，以便取得类似的浮力效应；如无法使用密度相类似的气体，则需做浮力校正。

③ 恒温式 (isothermal mode) 仿上，称样、调零和吹扫惰性气，然后开始启动仪器，以最快的速率升温（例如  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），以便尽快达到设定的温度。如上述，同样应考虑浮力的影响。

#### 6.2.1.3 实验结果的表达

(1) 提供 TG 曲线图 以质量变化或质量相对变化 (%) 与时间或温度关系的曲线提供热重法数据。用如下步骤确定 TG 曲线的特定温度和质量。

(2) 质量增加的测定 如图 6-22 所示。

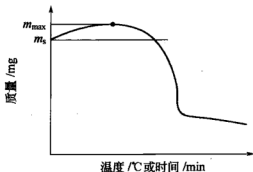


图 6-22 质量增加的 TG 曲线

以百分率表示的质量增加  $M_G$  按式(6-25) 计算：

$$M_G = \frac{m_{\max} - m_s}{m_s} \times 100\% \quad (6-25)$$

式中,  $m_{\max}$  为最大质量, mg;  $m_s$  为开始升温前的质量, mg。

(3) 单阶质量降低质量损失的测定 从图 6-23TG 曲线确定点 A、B 和 C, 这里 A 视为起始点 (或称外推始点): 起始质量线的延长线与通过 TG 曲线梯度最大点切线的交点; B 视为终止点 (或称外推终点): 终止质量线的延长线与通过 TG 曲线梯度最大点切线的交点; C 是中点: TG 曲线和在 A、B 间的中点平行于  $x$  轴的交点。

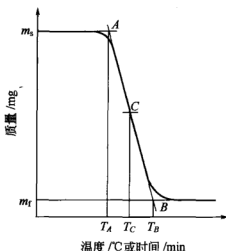


图 6-23 单阶质量损失的 TG 曲线

确定质量  $m_s$  和  $m_f$ , 以及相应于 A、B 和 C 点的温度  $T_A$ 、 $T_B$  和  $T_C$ 。

按式(6-26) 计算以百分率表示的质量损失  $M_L$ :

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100\% \quad (6-26)$$

式中,  $m_f$  为在终止温度时的质量, mg;  $m_s$  为在升温前的质量, mg。

(4) 多阶质量降低质量损失的测定 测定如图 6-24 所示的点  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_1$ 、 $A_2$ 、 $B_2$ 、 $C_2$  等 (如有两个以上的多阶过程)。

测定  $m_s$ 、 $m_i$  和  $m_f$ , 以及相应于这些点的  $T_{A_1}$ 、 $T_{B_1}$ 、 $T_{C_1}$ 、 $T_{A_2}$ 、 $T_{B_2}$ 、 $T_{C_2}$  等。

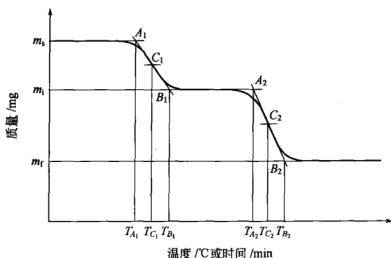


图 6-24 多阶质量降低 TG 曲线

如果 TG 曲线在第 1 和第 2 阶段间部分未呈现质量恒定过程 (图 6-25), 则通过曲线梯度最低点的切线与通过曲线第 1 阶段梯度最大点切线的交点取作  $B_1$ , 和该梯度最低点切线与第 2 阶段梯度最大切线的交点取作  $A_2$ 。质量  $m_i$  取作  $m_{B_1}$  和  $m_{A_2}$  间的的中点相应的质量。

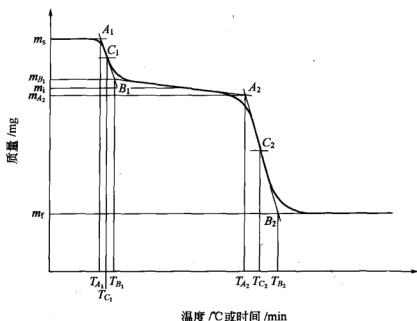


图 6-25 反应间尚未达到质量恒定的质量多阶降低 TG 曲线

按式(6-27) 计算以百分率表示的第 1 过程的质量损失  $M_{L_1}$  :

$$M_{L_1} = \frac{m_s - m_i}{m_s} \times 100\% \quad (6-27)$$

式中,  $m_i$  为在第 1 过程终止温度时的质量, mg;  $m_s$  为升温前的质量, mg。

按式(6-28) 计算以百分率表示的第 2 过程的质量损失  $M_{L_2}$  :

$$M_{L_2} = \frac{m_i - m_f}{m_s} \times 100\% \quad (6-28)$$

式中,  $m_i$  为在第 2 过程起始温度时的质量, mg;  $m_f$  为第 2 过程终止温度时的质量, mg;  $m_s$  为升温前的质量, mg。

按同样办法计算后续质量损失过程。

按式(6-29) 计算以百分率表示的剩余质量:

$$R = \frac{m_f}{m_s} \times 100\% \quad (6-29)$$

式中,  $m_f$  为最终终止温度的质量, mg;  $m_s$  为升温前的质量, mg。

## 6.2.2 动力学参数的 TG 测定法

ISO 11358-2 Plastics-Thermogravimetry (TG) of Polymers-Part 2: Determination of kinetic parameters 规定了利用热重法测定聚合物分解过程 Arrhenius 方程动力学参数 (活化能  $E_a$ , 指前因子  $A$ ) 实验方法的国际标准。如反应过程为单一基元过程, 则可应用此法。

参数活化能和指前因子极其适用于描述气相反应动力学, 本标准是从凝固态出发来讨论化学反应, 这些参数便可用于实用目的。

### 6.2.2.1 基本方程与原理

Arrhenius 方程是表示反应速率常数  $k$  与温度  $T$  关系的一个基本方程:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (6-30)$$

式中,  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ;  $T$  为热力学温度, K;  $A$  为指前因子;  $E_a$  为活化能,  $\text{J}/\text{mol}$ ;  $k$  为反应 (转化) 速率常数 ( $da/dt$ ),  $t^{-1}$ 。

活化能  $E_a$  是超过基态的能量, 该能量必须施加于某一原子或

分子体系，使令发生某一特定过程，以 J/mol 表示。

转化程度  $\alpha$  是指某一反应过程，在某一特定时间和温度存在的产物量与产物的起始量相比较的量，为无量纲的量。由如下关系式给出：

$$\alpha = (M_i - M_t) / (M_i - M_f) \quad (6-31)$$

式中  $M_i$  为起始量，mg； $M_t$  为在特定时间和温度时的量，mg； $M_f$  为最终量，mg。

如达平衡，可清楚分辨多个反应过程，则应对每步反应进行计算。

该项实验是以几个不同的升温速率将试样进行升温，测量质量变化与温度的关系，对每个升温速率测量相应于固定转化的温度。将升温速率的对数对热力学温度的倒数作图，由直线的斜率计算活化能，由活化能和升温速率计算指前因子。

#### 6.2.2.2 实验

所用仪器热天平、质量和温度校准、试样准备请参阅 6.2.1 节。

实验步骤如下：取质量相同（ $\pm 1\%$ ）的试样，以 3 个以上的升温速率分别进行测试，最慢和最快升温速率至少相差 5 倍。

为改善测量的准确性，可以实际测量的相同条件（气氛及其流速、升温速率等）记录空皿的质量随温度变化的空白曲线，如观察到通常因浮力而引起的质量变化，应从实际测量扣除空白曲线，而得到校正的热重曲线。对所施的所有升温速率均需重复此种做法。下述测试结果表达应按校正曲线进行。

以试样量  $< 10\text{mg}$ 、升温速率  $< 10\text{K/min}$  为宜；试样量  $> 10\text{mg}$  和升温速率  $> 10\text{K/min}$ ，试样温度可能并不遵从所要求的温度曲线。

#### 6.2.2.3 结果的表达

(1) 画图 以质量变化或质量变化百分率对温度曲线的形式绘制热重法数据，由 TG 曲线利用如下做法确定特定温度。

(2) 测定动力学参数 首先核准每一测量结束达到的最终质量为一常量，然后对不同的升温速率求取由起始质量对这一常量来说达相等质量变化（即等质量变化率）所对应的温度。再按下述求出活化能和指前因子。

① 活化能 首先确定由不同升温速率  $\beta$  测得的 TG 曲线在某

—给定转化率  $\alpha$  时的热力学温度，典型的曲线如图 6-26 所示。

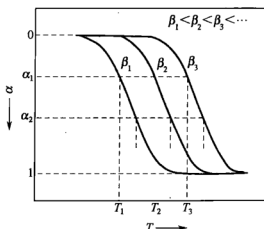


图 6-26 确定不同升温速率某一给定转化率热力学温度的示意

由 Ozawa 和 Flynn, Wall 导出了表达升温速率  $\beta$  及其与之相应的在给定转化率时热力学温度之间关系式(6-30) 的近似式(6-32):

$$\lg \beta + 0.4567(E_a/RT) = \text{常数} \quad (6-32)$$

式中,  $E_a$  为活化能;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

对于给定的转化率  $\alpha_1$ , 与改变升温速率  $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$  相应的温度  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ , 可得到如下方程 (6-33):

$$\begin{aligned} \lg \beta_1 + 0.4567(E_a/RT_1) &= \lg \beta_2 + 0.4567(E_a/RT_2) = \\ &= \lg \beta_3 + 0.4567(E_a/RT_3) \end{aligned} \quad (6-33)$$

对于每个转化率  $\alpha$ , 升温速率的对数  $\lg \beta$  对热力学温度的倒数  $T^{-1}$  作图, 可得到线性关系 (图 6-27), 活化能  $E_a$  由直线的斜率  $-0.4567(E_a/R)$  计算。对于不同的转化率  $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\alpha_4$  也成立同样的关系。对每个转化率  $\alpha$  的活化能  $E_a$  可分别由斜率  $-0.4567(E_a/R)$  计算。

该法不适于很高的转化率。当  $E_a$  值随转化率而变, 或  $\lg \beta - T^{-1}$  不成线性, 该法也不适用。

② 指前因子 利用升温速率  $\beta$  和求得的  $E_a$  值, 可由方程 (6-34) 计算指前因子  $A$ 。

$$A = \beta(E_a/RT) \exp(E_a/RT) \quad (6-34)$$

该方程是假定质量损失为 1 级反应。

③ 求解活化能更为精确的方法 为求得更精确的活化能  $E_{a,1}$ ,

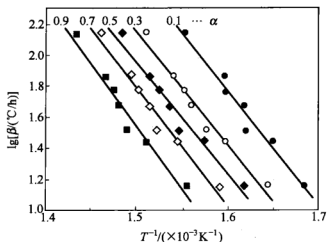


图 6-27  $\lg\beta-T^{-1}$  图

可考虑如下做法。

首先, 由图 6-27 数据斜率  $-0.4567(E_{a,0}/R)$  求得的  $E_{a,0}$ , 计算  $X=E_{a,0}/R$ ;

其次, 找出相应于表 6-4 中  $X$  的校正因子  $D = -\frac{d\ln [P(X)]}{dX}$ ;

表 6-4  $X=E/RT$  和  $D$  值

$D$	$X=E/RT$	$D$	$X=E/RT$	$D$	$X=E/RT$	$D$	$X=E/RT$
5	1.4000	23	1.0870	41	1.0488	59	1.0339
6	1.3333	24	1.0833	42	1.0476	60	1.0333
7	1.2857	25	1.0800	43	1.0465	61	1.0326
8	1.2500	26	1.0769	44	1.0455	62	1.0323
9	1.2222	27	1.0741	45	1.0444	63	1.0317
10	1.2000	28	1.0714	46	1.0435	64	1.0312
11	1.1818	29	1.0690	47	1.0426	65	1.0308
12	1.1667	30	1.0667	48	1.0417	66	1.0303
13	1.1538	31	1.0645	49	1.0408	67	1.0299
14	1.1538	32	1.0625	50	1.0400	68	1.0294
15	1.1429	33	1.0606	51	1.0392	69	1.0290
16	1.1333	34	1.0599	52	1.0385	70	1.0286
17	1.1250	35	1.0571	53	1.0377	71	1.0282
18	1.1176	36	1.0566	54	1.0370	72	1.0278
19	1.1111	37	1.0541	55	1.0354	73	1.0274
20	1.1053	38	1.0526	56	1.0357	74	1.0270
21	1.0952	39	1.0513	57	1.0351		
22	1.0909	40	1.0500	58	1.0345		

再次,由方程式(6-35)便可计算更为精确的  $E_{a,1}$ 。

$$E_{a,1} = -2.303R(\text{斜率})/D \quad (6-35)$$

重复同样的做法可使准确性进一步改善。

## 6.3 热机械分析 (TMA) 的标准

国际标准 ISO 11359 包括如下 3 项内容:

① Part 1, General principles;

② Part 2, Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature;

③ Part 3, Determination of penetration temperature.

该标准同样由 ISO/TC 61 SC-5 提出的。

### 6.3.1 热机械分析通则

#### 6.3.1.1 概述

ISO 11359-1 规定了片状或模制件填充或未填充的热塑材料和热固材料热机械分析 (thermomechanical analysis, TMA) 的一般条件。

热机械分析是测量在程序控温非振荡应力下试样形变与温度或时间的关系。

热膨胀法 (thermodilatometry) 也属此列, 并有线膨胀法 (linear thermodilatometry, 在可忽略应力下测量物质的尺寸与温度的关系) 和体膨胀法 (volume thermodilatometry, 在可忽略应力下测量物质的体积与温度的关系)。

#### 6.3.1.2 热机械分析实验

(1) 仪器 TMA 仪器应有如下各部件。

① 可进行温度程序控制的炉子 备有具备如下功能的试样室:

a. 可以  $1 \sim 20\text{K/min}$  等速升、降温, 或恒温在建议的温度范围 123 ( $-150^\circ\text{C}$ )  $\sim 773\text{K}$  ( $500^\circ\text{C}$ ) 进行测试;

b. 在  $\pm 2\text{K}$  的准确度内保持测试温度;

c. 至少以  $0.5\text{K}$  的分辨率调节温度;

d. 可以气流吹扫。



② 形变转换器 至少有  $10^{-1}\mu\text{m}$  的检测限。

③ 测量探头 用低热膨胀系数的材料(如石英)制成的压杆,与转换器进行机械连接,一端与试样接触,并具有适于测量类型的形状。仪器应包括平衡探头质量所采取的措施,或作校准或配衡。

④ 施加负荷的装置(压缩、针入、拉伸或弯曲) 对压杆所施负荷的大小与需测量的类型有关,需确定实际施加到试样的力。

⑤ 冷却装置 利用液氮、循环冷冻、干冰或循环水可降到一个稳定可重复的温度。

⑥ 供惰性或氧化性气体的装置 流速约  $10\sim 100\text{mL/min}$ 。

⑦ 信号采集和记录设备。

⑧ 测微计或螺旋测微仪。

(2) 试样 由片状样品或模制件以不致受热而造成其结构改变的方式切取试样。试样可为任何形状,具有几毫米的厚度。可参照生产厂有关试样尺寸的说明。

确保试样上、下表面平行而光滑。如果试样取自模制件,则应说明制取试样所使用的方法、制作的类型和试样的取向。

建议凭肉眼考察确信在试样内部或表面无杂质或缺陷(如气泡、孔穴或擦伤)。

### (3) 实验步骤

① 校准 包括对炉温、转换器和施荷装置的校准。

a. 炉子 使用两种以上覆盖试样测试温度范围的已知熔点金属参样(表6-5)校准炉温。

表 6-5 温度校准用金属参样(纯度 $>99.99\%$ )

金属	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	金属	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
银	156.6	铅	327.5
锡	231.9	锌	419.6

由参样所制金属试片的厚度约为  $0.1\text{mm}$ ,在与试样所用相同实验条件下测量参样的熔点。

在与试样相同负荷下,测量因参样熔化而出现压杆针入的点(图 6-28),按 ISO 11359-3 测定参样的针入温度。

b. 转换器 用测微计或一套准确已知厚度的标准量规校正转

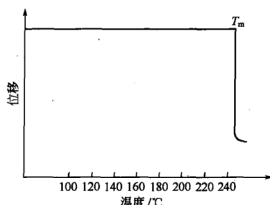


图 6-28 熔点的测定

换器。测微计或量规的精度应与位移转换器所要求的精度相同。

c. 施加负荷的装置 用每种仪器提供的标准质量件或经检定的力的量规校准施荷装置。详见仪器生产厂说明。

② 空白实验 在与试样所用相同的条件下（但并无试样）进行空白实验，记录 TMA 曲线。

利用空白实验测得的数据校准试样测得的数据。

③ 测量 测量步骤如下：

将试样置于样品支持器上；

放置温度传感器使其尽量接近试样；

利用位移转换器测定试样在 23°C 时的长度  $L_0$ ；

选择温度范围、升降温速率和所施负荷（按 ISO 11359-2 或 ISO 11359-3，或相关材料标准的要求）；

记录与温度或时间关系的 TMA 曲线；

比较空白实验曲线与试样测得的曲线，并做所需的校准。

### 6.3.2 线热膨胀系数和玻璃化温度的测定

可用各种方法测定物质的线热膨胀系数和玻璃化温度。本节主要叙述用热膨胀仪和热机械分析仪的测定方法。

#### 6.3.2.1 定义

(1) 热膨胀 (thermal expansion) 用热膨胀法测量试样尺寸随温度的增加。

(2) 线热膨胀系数 (coefficient of linear thermal expansion)

每单位长度单位温度变化材料长度的可逆增量。可测定两种不同的热膨胀系数：线热膨胀的微分系数和线热膨胀的平均系数。

① 线热膨胀的微分系数  $\alpha$  (differential coefficient of linear thermal expansion) 可用如下关系式给出材料在温度  $T$  和恒压  $p$  下三维的任意方向的膨胀系数 (以  $K^{-1}$  为单位)：

$$\alpha = \frac{(dL)_p}{(dT)_p} \times \frac{1}{L_0} = \frac{(dL/dt)_p}{(dT/dt)_p} \times \frac{1}{L_0} \quad (6-36)$$

式中,  $L_0$  为试样在测量轴向室温  $T_0$  时的参比长度;  $L$  为在测量轴向温度  $T$  时的长度;  $dL$  为试样在恒压  $p$  下、在时间间隔  $dt$  的长度改变量;  $dT$  为在恒压  $p$  下、在时间间隔  $dt$  的温度改变量。

② 平均线热膨胀系数  $\bar{\alpha}$  (mean coefficient of linear thermal expansion) 可用如下关系式给出材料在恒压下三维的任意方向的膨胀系数 (以  $K^{-1}$  为单位)：

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta L}{\Delta T} \times \frac{1}{L_0} \quad (6-37)$$

式中,  $\Delta L$  为在  $T_1$  和  $T_2$  两个温度间试样的长度变化;  $L_0$  为试样在测量轴向室温时的参比长度;  $\Delta T$  为温度变化, 等于  $T_2 - T_1$ 。

在  $T_1$  和  $T_2$  间的温度间隔  $\Delta T$  所做的测量, 由式(6-38) 得出表述的温度：

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (6-38)$$

如关系式(6-36)、式(6-37) 中的“长度”项以“体积”代替, 则便可得到体热膨胀系数。

(3) 玻璃化转变 (glass transition) 与玻璃化温度 (glass transition temperature) 玻璃化转变是指非晶聚合物或部分结晶聚合物从黏弹态向硬而相当脆的状态的可逆转变, 或相反的转变。玻璃化温度  $T_g$  约为发生玻璃化转变温度范围的中点温度。

### 6.3.2.2 实验

(1) 仪器 TMA 仪器可进行压缩或拉伸 (适于膜或纤维状试样) 实验, 或以这两种方式均可进行, 并可进行气氛 (如干燥或氮气之类的惰性气体) 控制。

(2) 试样制备与状态调节 标准试样是长 5~10mm、宽约 5mm 的长方形。试样的面应平行。也应记述试样对制备方向（即机制方向、传输方向等）的取向情况。试样的数目参照相关的材料标准，但每个样品至少制备和测试 3 个试样。

测量前参照相关的材料标准进行试样的状态调节。为消除试样的热记忆效应，应将每个试样从最低测量温度（至少在  $T_g$  以下 50℃）加热到最高温度（至少在  $T_g$  以上 50℃），并保持 5min。再以实际测量同样的速率将试样冷却到最低温度。将试样加热到  $T_g$  以上 50℃ 会造成分子取向和（或）共混物形态的改变，因而改变在某些方向的线热膨胀系数。

(3) 实验步骤 仪器的校准按上述的 6.3.1.2 (3) ① 进行。清理试样表面、压杆和样品支持器以后，将试样置于样品支持器，尽可能地与压杆接触。

测量步骤如下。

将未加负荷的压杆安装到试样的上表面，可施加  $(4.0 \pm 0.1)$  kPa 的负荷。只要对测量值的影响较小，也可采用另外的负荷。

测试由膜、纤维或软质物质制成的试样，则可将试样两端夹持进行拉伸测量。

保持恒定的气体流速，如以 50~100mL/min 的干燥空气等气氛通过试样。

以小于 5℃/min 的速率将试样等速升温。

记录试样的 TMA 曲线，即长度随升温的变化。

可取几个待测样品，而试样是取自它们的不同方向。

在相同条件下，测量具有已知线热膨胀平均系数的参比样的长度变化，该参比样与试样长度大致相同。当所用的仪器是直接测量试样和参比样间的长度差，则无需上述测量。

### 6.3.2.3 测量结果的表达

分别按线热膨胀系数  $\alpha$  和平均线热膨胀系数  $\bar{\alpha}$  叙述如下。

(1) 线热膨胀系数  $\alpha$  由 TMA 曲线按如下关系式求得在温度  $T$  时的线热膨胀系数  $\alpha$ （单位  $K^{-1}$ ）（图 6-29）：

$$\alpha = \frac{dL}{dT} \times \frac{1}{L_0} \quad (6-39)$$

式中,  $L_0$  为试样在室温的长度, mm;  $L$  为试样在温度  $T$  时的长度, mm;  $T$  为热力学温度, K。

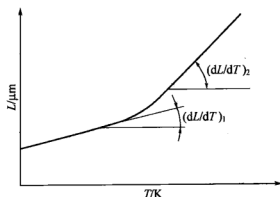


图 6-29 线热膨胀系数  $\alpha$  的测定

对每个试样  $\alpha$  值计算到接近  $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , 计算这些各个数值的平均值并近似平均值到接近  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

试样呈现玻璃化转变时, 计算玻璃化转变前后的系数。

(2) 平均线热膨胀系数  $\bar{\alpha}$  可按如下有无参比样两种方法进行计算。

① 方法 A: 无参比样测量 由 TMA 曲线按如下关系式(6-40)求得温度  $T_1$  和  $T_2$  间的平均线热膨胀系数  $\bar{\alpha}$  ( $\text{K}^{-1}$ ) (图 6-30):

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta L}{\Delta T} \times \frac{1}{L_0} \quad (6-40)$$

式中,  $L_0$  为试样在室温的长度, mm;  $\Delta L$  为长度差, mm;

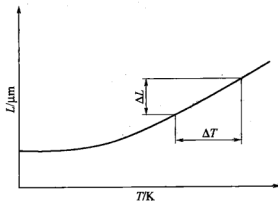


图 6-30 平均线热膨胀系数  $\bar{\alpha}$  的测定

$\Delta T$  为温差 ( $T_2 - T_1$ ), K。

选择两个温度, 计算温差  $\Delta T$ 。

由 TMA 曲线测定相应的长度差  $\Delta L$ 。

对每个试样计算  $\bar{\alpha}$  值到接近  $10^{-7} \text{K}^{-1}$ , 计算这些各个数值的平均值, 并近似平均值到  $10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

试样呈现玻璃化转变时, 计算玻璃化转变前后的系数。

② 方法 B: 有参比样的测量 按如下关系式求得在温度  $T_1$  和  $T_2$  间的平均线热膨胀系数  $\bar{\alpha}$  ( $\text{K}^{-1}$ ):

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta L_{\text{Spm}} - \Delta L_{\text{Ref}}}{L_0(T_2 - T_1)} + \bar{\alpha}_{\text{Ref}} \quad (6-41)$$

式中,  $\bar{\alpha}$  为平均线热膨胀系数,  $\text{K}^{-1}$ ;  $L_0$  为试样在室温的长度, mm;  $T_1$  为测定线热膨胀系数所处温度范围低温端的温度, K;  $T_2$  为测定线热膨胀系数所处温度范围高温端的温度, K;  $\Delta L_{\text{Spm}}$  为在  $T_1$  和  $T_2$  之间试样的长度差, mm, 即测量值 ( $T_2$  时长度 -  $T_1$  时长度);  $\Delta L_{\text{Ref}}$  为在  $T_1$  和  $T_2$  之间参比样的长度差, mm, 即测量值 ( $T_2$  时长度 -  $T_1$  时长度);  $\bar{\alpha}_{\text{Ref}}$  为在  $T_1$  和  $T_2$  之间参比样平均线热膨胀系数的计算值,  $\text{K}^{-1}$ 。

对每个试样  $\bar{\alpha}$  值计算到接近  $10^{-7} \text{K}^{-1}$ , 计算这些各个值的平均值, 并近似平均值到  $10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

试样呈现玻璃化转变时, 计算玻璃化转变前后的系数。

可用石英或铝作为参比样。

如果所用的仪器测量的是试样和参比物的长度差, 则  $\Delta L_{\text{Spm}}$  是试样和参比物的长度差,  $\Delta L_{\text{Ref}}$  是零。试样和参比样的  $L_0$  应相同。

(3) 玻璃化温度 玻璃化温度是确定为转变前后 TMA 曲线切线的交点温度 (图 6-31)。

外推玻璃化起始温度  $T_{\text{ei,g}}$  (extrapolated glass transition initial temperature) 和外推玻璃化终止温度  $T_{\text{ef,g}}$  可由微商 TMA (derivative TMA, DTMA) 曲线拐点的交点温度来确定。转变区的跨度是  $T_{\text{ef,g}} - T_{\text{ei,g}}$ 。

对每个试样计算表述最为接近的温度 ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ); 计算这些各个数值的平均值, 近似到最为接近的整数位。

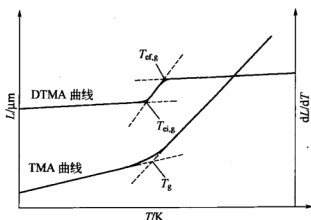


图 6-31 玻璃化转变温度的测定

上述方法 A 各实验室间的共同实验 (round-robin testing) 是在美国进行的, 结果表明精密度的精度是从  $\pm 2.6\%$  ~  $\pm 12\%$ 。方法 B 的共同实验是在日本进行的, 所试的样品有: 聚乙烯 (实验温度范围  $30 \sim 60^\circ\text{C}$ )、聚氧乙烯 ( $30 \sim 120^\circ\text{C}$ )、聚酰亚胺及其膜 ( $30 \sim 200^\circ\text{C}$ ) 和铝 ( $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ,  $30 \sim 240^\circ\text{C}$ ), 并由标准偏差  $S_R$  和  $\bar{\alpha}$  算出的变异系数 (coefficient of variation)  $S_R/\bar{\alpha}$  范围是从  $0.99\%$  ~  $14.37\%$ 。

### 6.3.3 针入温度的测定

本法是指利用热机械分析测定热塑性塑料针入温度 (与软化温度相似) 的方法。

#### 6.3.3.1 定义

(1) 针入度型 TMA (penetration mode TMA) 该类仪器是测量因试样软化而产生的针入压杆的位移。

(2) 针入温度 (penetration temperature) 在针入型 TMA 测量过程探针突然发生位移的温度。

TMA 仪器的探针开始针入或改变其针入速率的温度是在等速升温或一定负荷下测定的。

#### 6.3.3.2 针入 TMA 实验

(1) 仪器 这类仪器应符合如下技术规格: 可以针入式操作, 试样可处于可控气氛下, 可等速升温, 并可对试样施加恒定的应力。

(2) 针入探针 安装在 TMA 仪器的针入探针应使检测器和探针的轴向相互平行。对于一般的材料, 探针是平顶的圆柱形。顶部直径应为  $(0.5 \pm 0.05)\text{mm}$  或  $(1.0 \pm 0.05)\text{mm}$ 、长不小于  $1\text{mm}$ 。测试含有大量气体的可塑性泡沫材料, 则应使用较大的球形顶部的探针。

(3) 试样及其状态调节 通常, 试样是由厚度为  $0.5 \sim 5\text{mm}$  的样品制备, 不过薄到  $0.01\text{mm}$  的试样仍可测量。制备试样是将样品切割成适于仪器的尺寸。试样表面应平滑, 以使整个试样表面与样品支持器接触。

建议试样为边长  $5\text{mm}$  的正方形或直径约  $5\text{mm}$  的圆形。

测量前参照相关的材料标准进行试样的状态调节。

(4) 实验步骤 仪器的校准按上述 [6.3.1.2 (3) ①] 进行。按如下步骤测量。

将试样放置在样品支持器的中央, 将针入探针置于试样上表面的中心。

通常施加  $(0.50 \pm 0.01)\text{N}$  [即  $(50 \pm 1)\text{gf}$ ] 的力, 保持  $5 \sim 10\text{min}$ 。

保持恒定的气体流速, 宜用干燥空气、高纯氮或其他惰性气体, 以  $50 \sim 100\text{mL/min}$  范围的流速通过试样, 也可使用其他所需气氛。

以  $5^\circ\text{C/min}$  以下的速率对试样进行等速升温。

记录整个过程针入型 TMA 曲线。

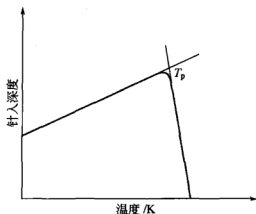


图 6-32 针入温度的确定



### 6.3.3.3 实验结果的表达

针入温度  $T_p$  是确定为 TMA 曲线的交点温度 (图 6-32)。

如 TMA 曲线表明是发生多阶状变化, 则应确定每个阶段的针入温度 ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ , ... )。

$T_p$  也可用作软化温度的一种度量。

计算如上述确定的至少两次测量值的平均, 报告最接近的整数值, 如 TMA 曲线呈多阶状, 则应计算每个阶段的平均值。

通常, 精密度与样品的性质有关。

## 6.4 有关动态 (热) 机械分析 (DMA) 的 ISO 标准

目前, 就 DMA ISO 制定了如下 12 项标准:

- ① Part 1 General principles;
- ② Part 2 Torsion-pendulum method;
- ③ Part 3 Flexural vibration—resonance-curve method;
- ④ Part 4 Tensile vibration—non-resonance method;
- ⑤ Part 5 Flexural vibration—non-resonance method;
- ⑥ Part 6 Shear vibration—non-resonance method;
- ⑦ Part 7 Torsional vibration—non-resonance method;
- ⑧ Part 8 Longitudinal and shear vibration—wave-propagation method;
- ⑨ Part 9 Tensile vibration—sonic-pulse propagation method;
- ⑩ Part 10 Dynamic shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer;
- ⑪ Part 11 Determination of glass transition temperature;
- ⑫ Part 12 Calibration.

上述标准就扭摆、弯曲振动、拉伸振动、剪切振动及其共振与非共振法和动态剪切黏度的测定等均做了明确规定。关于 DMA 的原理、仪器和应用可参阅相关文献。

此外, 还有如 ISO 992 Plastics determination of specific volume as a function of temperature and pressure ( $pVT$  diagram) pis-

ton apparatus method 等。

这些标准在一定程度上反映了热分析技术与应用的发展和现状。比如,考虑了 heat-flux DSC 与 power-compensation DSC 并存的现实。又如,热分析实验数据往往与实验条件(如试样的制备与状态调节、升降温速率、气氛与流速等)有关,这些标准为统一实验方法,为各实验室的数据比较和交流(涉及表达上的规范)奠定了基础,起了积极作用。

尤应注意到,美国 ASTM 曾就热分析的一系列标准做了大量的前期工作,制定了一系列技术标准,诸如:

- E 472—79      Standard practice for reporting thermoanalytical data;
- E 473—82      Standard definitions of terms relating to thermal analysis;
- D 4092—82      Standard definitions and descriptions of terms relating to dynamic mechanical measurements on plastics;
- E 474—80      Standard method for evaluation of temperature scale for differential thermal analysis;
- E 914—83      Standard method for evaluation of temperature scale for thermogravimetry;
- D 3418—82      Standard test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis;
- E 794—81      Standard test method for melting temperatures and crystallization temperatures by thermal analysis;
- E 793—81      Standard test method for heats of fusion and crystallization by differential scanning calorimetry;
- D 3417—82      Standard test method for heats of fusion and crystallization of polymers by thermal analysis;
- D 3895—80      Standard test method for oxidative induction time of polyolefines by thermal analysis;

- E 537—76      Standard method for assessing the thermal stability of chemical materials;
- E 698—79      Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermal unstable materials;
- D 3850—79      Standard test method for rapid thermal degradation of solid electrical insulating materials by thermogravimetric method;
- E 659—78      Standard test method for autoignition temperature of liquid chemicals;
- D 3947—80      Standard test method for specific heat of aircraft turbine lubricants by thermal analysis;
- E 831—81      Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermodilatometry;
- D 2236—81      Standard test method for dynamic mechanical properties of plastics by metals of a torsional pendulum;
- E 14—63        Standard recommended practice for thermal analysis of metals and alloys.

以及近期颁布的 ASTM 技术标准:

- E 1953—98      Standard practice for description of thermal analysis apparatus;
- E 2161—01      Standard terminology relating to performance validation in thermal analysis;
- E 1970—01      Standard practice for statistical treatment of thermoanalytical data;
- E 1860—97a     Standard test method for elapsed time calibration of thermal analyzers;
- E 2069—00      Standard test method for temperature calibration on cooling of differential scanning calorimeters;
- E 1782—98      Standard test method for determining vapor pressure by thermal analysis;

- E 1858—00     Standard test method for determining oxidation induction time of hydrocarbons by differential scanning calorimetry;
- E 1952—01     Standard test method for thermal conductivity and thermal diffusivity by modulated temperature differential scanning calorimetry;
- E 2009—99     Standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by differential scanning calorimetry;
- E 2071—00     Standard practice for calculating heat of vaporization or sublimation from vapor pressure data;
- E 2160—01     Standard test method for heat of reaction of thermally reactive materials by differential scanning calorimetry;
- E 2041—01     Standard method for estimating kinetic parameters by differential scanning calorimetry using the Borchardt and Daniels method;
- E 2070—00     Standard test method for kinetic parameters by differential scanning calorimetry using isothermal methods;
- E 1582—00     Standard practice for calibration of temperature scale for thermogravimetry;
- E 2040—99     Standard test method for mass scale calibration of thermogravimetric analyzers;
- E 2008—99     Standard test method for volatility rate by thermogravimetry;
- E 1641—99     Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry;
- E 2113—00     Standard test method for length change calibration of thermomechanical analyzers;
- E 2092—00     Standard test method for distortion temperature in three-point bending by thermomechanical a-

nalysiss;

- E 1545—00 Standard test method for assignment of the glass transition temperature by thermomechanical analysis;
- E 1824—96 Standard test method for assignment of the glass transition temperature using thermomechanical analysis under tension;
- E 1867—01 Standard test method for temperature calibration of dynamic mechanical analyzers;
- E 1640—99 Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis;
- E 2039—99 Standard practice for determining and reporting dynamic dielectric properties;
- E 2038—99 Standard test method for temperature calibration of dielectric analyzers.

日本的 JIS K 0129《热分析通则》(General rules for thermal analysis) 也对各种热分析方法做了全面的概述。这些为构成 ISO 标准提供了重要的技术基础,是值得借鉴的。

## 参 考 文 献

- [1] Hatakeyama T, Quinn F X. Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science. 2nd Ed. Chichester: John Wiley, 1999.
- [2] 刘振海, 嵯山立子主编. 分析化学手册: 第八分册. 第2版. 热分析. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] Avrami M. J Chem Phys, 1940, 8: 212.
- [4] Sestak J, Berggren. Thermochim Acta, 1971, 3: 1.
- [5] Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150.
- [6] Nakamura K, Watanabe T, Katayama K, Amono T. J Appl Polym Sci, 1972, 16: 1077.
- [7] Nakamura K, Katayama K, Amono T. J Appl Polym Sci, 1973, 17: 1031.
- [8] Ozawa T. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38: 1881.
- [9] Flynn J H, Wall L A. J Polym Sci B, 1966, 4: 323.
- [10] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析. 北京: 化学工业出版社, 2002.

## 第7章

# 热分析仪器的维护与故障处理

近年来热分析仪用户淘汰了一批旧的热分析仪器，陆续购买了一批新的热分析仪器，经过对比研究，发现近年来热分析仪器在结构和元器件方面有很大的不同。老的热分析仪器主要使用分立元器件，显示设备主要是记录仪和绘图仪。新仪器自动化程度较高，主要使用大规模集成电路，并且还在更新。显示设备主要用 CRT（阴极射线显示器）或液晶显示器。输出设备常常采用喷墨打印机或激光打印机。因此现代热分析仪器的故障将出现新的特点。由于热分析仪器的品种繁多，维护方法和故障情况各不相同，这里只能说明热分析仪器的一般维护与故障。

### 7.1 热分析仪器工作的环境条件

安装热分析仪应考虑如下环境因素。

① 电源 交流电源  $220\text{V} \pm 10\text{V}$ ，15A 或更大， $(50 \pm 2.5)\text{Hz}$ 。确保稳定的电压。

② 地面 确保仪器放置平稳，避免振动。

③ 外界温度和湿度  $10 \sim 35^\circ\text{C}$ ，避免在有很大温差处安装使用；在相对湿度  $20\% \sim 80\%$  的地方安装仪器。

④ 安装 在平整坚固的平台上安装热分析仪。最好使用水泥台，并具有较好的防震设施，台面应有较好的水平度。在仪器与台面之间垫上一层具有一定弹性的材料，例如橡胶。

⑤ 气氛及排气 不要使用爆炸性气体作为气氛，另外通常情况下不宜采用氧气，因为大部分物质在一定的温度下极易被迅速氧化，并释放出大量的热量，以至于温度在瞬间急剧升高，并可能超

过仪器最高温度上限。由于在测试过程中,试样可能会释放出有害气体,因此要采用有效的排气、通风措施,及时把有害气体排到室外,并确保室内空气的流通。

⑥ 实验室应有良好的通风 尤其是在以液氮为冷源的场合,因为液氮的大量蒸发会引起窒息。

⑦ 避免在以下地点安装仪器 阳光能够直射或暴晒,附近有较大的振动源、油腻处、尘污处或暴露在腐蚀性气体处,有较高的局部接地电流和高压、电闸噪声等强电场和强磁场,有加热器或空调制出的热空气或冷气处。

⑧ 在仪器冷风扇缝中积聚的灰尘会损害风扇冷却电器元件的持久性而导致故障。当发现风扇缝隙处防护网上积有灰尘时请及时清除。

⑨ 仪器可能会影响到附近的收音机、电视机、无线电传播通信设备的接收。因此,在使用仪器时,不要在附近使用上述设备。

## 7.2 操作与保护

(1) 操作时的注意 不要在样品支架和天平横梁上施加过大的力;在使用铝坩埚时,应将温度上限设定在  $600^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 腐蚀性气体 热分析仪进行样品测量时,在某些情况下,有的样品可能会释放出可以损坏仪器的腐蚀性气体。这些气体会腐蚀传感器、样品支架、周围的金属元件,并大大缩短传感器的寿命。为此,将样品温度保持在样品释放腐蚀性气体的温度点以下。如果有理由相信样品可能会放出腐蚀性气体,就应用大量净化气体将腐蚀性气体逐出仪器之外,把试样的量取到尽量少,以保护传感器的寿命。

对传感器的腐蚀取决于试样释放出的气体类型和传感器构成中的金属类型,在热分析仪器中主要使用的是铂、不锈钢、铂-铑热电偶。是否导致腐蚀将取决于材料、释放出的气体类型、温度和含水量。表 7-1 包括了一些有代表性的腐蚀性气体。大多数腐蚀性气体都包括在表 7-1 内。比较腐蚀性气体表和材料表,可以确定是否存在腐蚀的危险。最通常的腐蚀性气体来自于不同类型的卤素气体

表 7-1 有代表性的腐蚀性气体

项 目	银	铂	康铜	铬镍铁合金	不锈钢	K 分度号 热电偶
卤素气体氟(干燥)	A	A	A	A	A	A(200℃)
氯(干)	—	—	—	A	A	—
氯(湿)	—	—	—	—	—	—
溴(干)	—	A	—	A	—	—
溴(湿)	—	—	—	—	—	—
HCl(氯化氢)	A(150℃)	A(1000℃)	A	A(500℃)	—	—
HBr(溴化氢)	—	A	—	—	—	—
HF(氟化氢)	A	A	B	—	A	—
HF+H <sub>2</sub> O	A	A	B	—	—	—
CCl <sub>4</sub> (四氯化碳)	A	A	—	A	A	A
氯仿	A	A	A	A	A	—
H <sub>2</sub> S(硫化氢)(干)	—	A	A	A	A	—
H <sub>2</sub> S(氢硫酸)(湿)	—	—	—	A	B	—
SO <sub>2</sub> (二氧化硫)(干)	—	A	—	—	—	—
SO <sub>2</sub> (二氧化硫)(湿)	—	A	—	—	—	—
S(硫)	—	—	—	—	—	—
HNO <sub>3</sub> (硝酸)	—	A	—	—	—	—
NH <sub>3</sub> (氨)(湿)	A	A	—	A	A	B
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (三氧化二氮)	—	A	—	A	A	—
P(磷)	—	—	—	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (五氧化二磷)	—	—	—	—	A	—

注：A—可以使用；B—有腐蚀性，但能用；—不能用。

以及硫和磷的气体。如果有样品分解放出腐蚀性气体的可能性，就应使用其他的预防措施，例如使用净化气体等。

(3) 热分析仪器停用超过一周 在仪器未被使用超过一周后，做一个空白（没有试样）测试，覆盖范围为最大的温度测试极限范围。由于灰尘或水汽会在仪器长时间不工作时附着在平衡梁上，通过空白实验予以驱除。



(4) 1300℃以上使用 如果在 1300℃以上使用铂盘, 样品支架和铂盘会黏附在一起, 很难分开它们。为防止这种事件发生, 在放上铂盘之前, 在样品和参比支架上放少量  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末。

另外, 在 1300℃以上使用, 炉子寿命会大大缩短 (由于加热的铂丝会蒸发)。热分析仪器炉子的加热铂丝可能会烧断。

(5) 测量超过沸点的试样 某些聚合物试样, 如聚乙烯在熔化后会冒气泡, 导致热分解。当试样比较多时, 试样会发生气泡、在天平横梁上的容器里沸腾。这不仅可以影响到测试结果, 还会损坏设备。应尽量采用少量试样或深皿试样坩埚。

(6) 移动热分析仪器时保护天平横梁 移动带天平的热分析仪器 (如 TG-DTA) 时, 请用保护胶带等固定平衡系统。

### 7.3 炉体和样品支架的维护

炉体和样品支架是与用户打交道最多的部件, 也是整台仪器最娇贵的部分, 里面含有加热元件和温度传感器。良好的维护可使仪器使用数十年, 而不良的操作习惯或受到不可抗力将使仪器的精度大大下降甚至报废。如何对两个炉子进行维护是对整台仪器维护的核心内容。

① 做实验前, 应对样品的性质有大概的了解, 比如特征转变温度大概在什么范围, 与样品皿是否发生反应, 扫描过程中是否有有毒气体逸出等。对于未知样品, 在扫描前应采取保守的态度, 能不做到高温的尽量避免温度升得太高, 一般仔细摸索 3~5 次后才进行实验比较稳妥。否则, 过高的温度将可能导致样品的分解、蒸发、炭化等污染炉子的事件发生。

② 实验中, 如果选择铝皿为样品皿, 则实验中的最高许可温度最好不要超过 550℃, 因为这是铝的软化温度。严禁在使用铝皿时温度超过 600℃, 因为这将使铝皿熔化, 造成事故。这也说明, 实验中应严格控制仪器的最高许可温度。

③ 加样温度应设为室温左右。在低温下加样可能会出现炉子结霜的情况, 如果用吸力笔加样, 还可能会使橡胶失去弹性。尽管在有些低温实验中有人将炉子设在 -150℃ 加样以达到某种特殊的目

的,但不推荐这样做。同样,在高温下加样也是不妥的,因为试样可能在高温下发生了反应。加样前,应养成观察炉子温度的习惯。

④ 许多人使用镊子加样。注意不要使尖锐的镊子触及炉子的底部,因为那里有精密的加热装置和温度传感器。严禁对样品支架施加过大的力,包括压、拉、扭,因为这样会造成支架的弯曲、变形甚至断裂,轻者造成精度大大降低和重复性变差,重者使仪器损坏。

⑤ 当发现仪器精度有所下降时,应考虑是否是炉子污染引起。如果炉子受到污染,可以用酒精棉签轻轻擦拭样品支架,注意不要将液体的清洗剂(酒精、丙酮等)直接倒在样品池内进行洗涤。清洗完成后要敞开炉子一段时间,让有机物挥发出去。如果发现仍有残留,若能确保是有机物,可以将炉子加热到 $600^{\circ}\text{C}$ ,但如不能保证是有机物,或怀疑是金属等可能与炉体材料形成合金或化合的物质,则不能采用此法。

## 7.4 低温操作与维护

低温附件中,用户可以选择使用方便的机械制冷,也可以选择使用范围更宽的液氮冷却。两种机械制冷的最低温度分别可达到 $-55^{\circ}\text{C}$ 、 $-85^{\circ}\text{C}$ ,液氮冷却的最低温度可达到 $-170^{\circ}\text{C}$ 。

### 7.4.1 液氮制冷

① 液氮冷却的操作 最好使用氦气作为吹扫气体,而不要使用氮气。这是因为氮气在接近液氮的温度下流动性变差,不容易获得重复性很好的基线。而氦气的凝结温度要比液氮的温度低得多。

② 使用液氮冷却时,仪器的最大许可温度一般不超过 $300^{\circ}\text{C}$ 。

③ 液氮罐在搬运过程中,要始终保持通风阀处于打开状态。如果液氮灌得太满,可能会有液氮从通风口喷出,造成人员的低温烧伤。

④ 如果不是连续实验,但第二天仍进行低温实验,则下班前应关闭液氮和气源,但样品净化气体不能关闭(可以采用廉价的高纯度氮气,流量也可小一些),主机不关闭,将温度设在 $50^{\circ}\text{C}$ 恒温。这样,在第二天重新灌注液氮前可获得干燥的炉体。

### 7.4.2 机械制冷

机械制冷附件有两种型号供用户选择：1P 采用单级制冷，最低制冷温度为  $-55^{\circ}\text{C}$ ，可以为  $-30^{\circ}\text{C}$  以上的实验提供冷却环境；2P 采用二级制冷，最低制冷温度为  $-85^{\circ}\text{C}$ ，可以为  $-65^{\circ}\text{C}$  以上的实验提供冷却环境。机械制冷最大的特点是方便，省去了灌装液氮的麻烦。缺点是使用范围不如液氮冷却。对于常温实验，如果自然冷却不能达到要求的降温速率，也可使用机械制冷附件提高降温速率。机械制冷所能达到的最低温度与实验室温度和当地电压有关。

操作 1P 和 2P 时，要注意以下几点：

- ① 不要通过拖动柔性管移动或举起制冷机；
- ② 柔性管可以进行一定程度的自然弯曲，但不能转急弯或打结；
- ③ 制冷机出风口严禁阻塞或覆盖；
- ④ 制冷机不能在超过  $32^{\circ}\text{C}$  的室温条件下使用，最佳使用温度为  $22^{\circ}\text{C}$ ；
- ⑤ 使用 220V (50Hz) 电压时允许有 10% 的上下波动；
- ⑥ 推荐炉子温度设为  $25^{\circ}\text{C}$ ，平衡 30min 左右，确保基线平稳且重复性好的时候才进行标定或采集实验数据；
- ⑦ 如果第二天仍有低温实验，不应关闭制冷机、主机电源和气体，温度设在  $50^{\circ}\text{C}$ ；
- ⑧ 制冷机是设计成长时间工作的，但偶尔也需要停下来观察结霜和除霜。

低温实验的注意事项如下。

① 进行低温实验加样和取样操作时，炉温的平衡时间要长（通常要 3~5min）。但操作者可以通过缩短加样时间来缩短平衡时间。在炉块处于热平衡阶段，由于基线没有重复性，因此是不能进行标定和采集实验数据的。

② 注意观察流量计的气体流量，如果气体有泄漏，会改变炉子周围的流场分布，进而改变热交换状况。只有气体流量正常才能获得稳定的基线。气体的流量可以通过检测尾气的流量获得。通常在低温下，由于材料收缩导致接触不良，会出现轻微的漏气。当气流流量达到最大值时，说明密封状况最好。

③ 进行长时间的低温实验后,偶尔会出现基线漂移,一旦出现这种情况,如果只是斜率出现变化,可以不用重新标定基线,如果曲率有较大变化,推荐重新进行基线标定。如果不进行基线标定,也可以通过做空皿热流的方法扣除。

## 7.5 程序温控系统的故障与处理

各种热分析仪器都有程序温控系统,品种繁多,原理也不尽相同。差异最大之处是程序温度发生器,早先采用的是同步电动机带动旋转多圈电位器的方法,以后采用数字电路以及 D/A 转换器的方法,最近大多采用微处理器单片机的原理,而且尽可能采用软件方法来代替硬件,如热电偶线性化方法以前采用多个运算放大器组成的理想二极管分段折线法的原理,近年都采用单片机软件查表法来代替,这样不仅省钱而且体积小、可靠性高、调试方便。温度控制系统大多采用比例、积分、微分(模拟 PID 电路或数字 PID 在单片机程序内调节)。触发系统采用专用模块式集成触发器(移相、零触发或固体继电器等)。现将常见故障及维修措施列于表 7-2。

表 7-2 常见温控故障现象、原因和措施

温控故障现象	原因	措施
按下电路接通按钮,指示灯不亮或无电	接触器线圈坏 接通按钮按下去时,指示灯亮,放手后指示灯不亮	换接触器 接触器自保触头断开
按下升温工作开关,炉子不升温	程序温度开关方式放在恒温或降温挡 可控硅电路熔丝断开 电炉丝断 拖动温度电位器的同步电动机坏,或电位器坏 微机温控程序发生器不工作或程序出错 可控硅打穿 偏差放大器坏 冷端温度补偿电阻断 热电偶温度过高熔断 触发电路无触发脉冲	转到升温挡 换熔丝 换炉丝 换同步电动机或换电位器 换微机温控 CPU 或按复位开关试试 换可控硅 更换 更换 更换 检查触发模块或触发变压器是否坏

续表

温控故障现象	原 因	措 施
高温升不上去	一个可控硅损坏,或只有半周触发,接头脱落	换可控硅 查触发电路或模块,查触发变压器
炉温振荡(波动过大)	PID 值整定得不好	重调 PID 值,降低放大倍数
炉温无规则波动	热电偶老化,接触不良 偏差放大器老化或外界干扰太大	更换热电偶 更换偏差放大器,检查接地是否良好,周围有大功率开关工作
程序温度虽然低于炉温,但一开动升温工作时,炉压有几十伏乃至 220V	PID 调节器中的积分电容放电来不及放完 炉丝断,炉压表通过漏电显示高电压	等几分钟,让放电电容放完电荷 用万用表测炉丝电阻是否正常,否则换炉丝
显示器上无温度显示(黑屏)	显示器坏或显示器亮度放在最低位置 显示器无电源 计算机主机板上的显示卡坏	换显示器或把亮度放在最亮位置 检查电源或熔丝 更换显示卡或显示芯片
显示器上温度无规则波动	接插件接触不良或虚焊	检查焊点、化孔和接插件

## 7.6 热分析主机系统的故障与处理

热分析主机系统包含 DTA、DSC、TGA、TMA、DMA 等,品种更是多种多样的,这里主要介绍 DTA、DSC 和 TGA 的故障与处理。见表 7-3~表 7-5。

表 7-3 DTA 故障现象、原因和措施

DTA 故障现象	原 因	措 施
DTA 测量时,基线抖动严重,摆动大,频率快	差热放大器故障 差热电偶老化,接触不良 坩埚与支架托盘之间接触不紧密或托盘沾污 接插件老化,接触不良	测量微伏放大器输出 更换 清除坩埚和托盘上的沾污物 重焊或换接插件

DTA 故障现象	原 因	措 施
DTA 差热基线出格, 调节调零或移位电位器调不到中间	差热电偶断开	更换差热电偶支架
不升温, DTA 基线抖动, 漂移严重	周围有强电磁场干扰 差热放大器自激振荡 差热放大器故障、元器件老化 焊点接插件虚焊、接触不良 差热电偶老化	采用电源滤波器 降低放大倍数 更换微伏放大器 插紧、焊好 更换
升温后 DTA 基线漂移超出允许范围	差热支架不在炉子中心 差热支架老化、不对称严重 差热放大器漂移过大	调到炉子中心 换差热支架 换差热放大器
差热放大器能调零但升温后差热曲线无峰	差热电偶短路, 无差热信号 差热电偶开路, 差热信号不断 地单向漂移	换差热电偶 用万用表测量差热电偶是否开路
差热基线噪声过大	电网电压波动过大, 使差热放大器供电不稳定	加装 220V 交流稳压电源
差热基线噪声过大	接插件或电线接头接触不良  机壳没有接地或接地不良, 电网零线不能作为接地线使用 屏蔽罩与机箱未绝缘产生干扰 虚焊 元器件性能不稳定	用手晃动可疑电线, 边观察曲线  检查接地是否良好  用万用表测其绝缘电阻 重焊 更换

表 7-4 DSC 故障现象、原因和措施

DSC 故障现象	原 因	措 施
DSC 曲线振荡不止	差热放大器自激振荡 功率补偿单元过补偿	降低差热放大器灵敏度 降低功率补偿器灵敏度
DSC 峰面积过大或过小	功率补偿器末级两个对称三极管的静态电流不平衡 斩波器老化或工作不对称 调制放大管零漂太大 两个补偿加热器不对称 两个差热测温传感器不对称	测量静态电流对称性 换上对称的三极管 更换 更换 更换 更换
不升温时, DSC 基线漂移过大	样品支架老化 差热放大器零漂过大 调制放大器零漂过大	更换 更换 更换

续表

DSC 故障现象	原 因	措 施
升温时, DSC 基线漂移过大	样品支架过于不对称	更换
	两个补偿加热器不对称	更换
	两个差热测温传感器不对称	更换
	两个调制放大管温漂过大	更换
升温后 DSC 曲线不出峰	DSC 系统接线头断开	接上
	补偿加热器烧断	更换
	差热测温传感器烧断	更换
	差热放大器损坏	更换
	斩波器坏	更换

表 7-5 TGA 故障现象、原因和措施

TGA 故障现象	原 因	措 施
天平加码无反应	熔丝断	更换
	平衡线圈断	用万用表量其电阻, 若断更换
	张丝断	更换
	反馈放大电路坏	测各点输出电压, 换元器件
	光电位移传感器坏	用万用表测量或更换
	天平系统卡住	松开卡住处
	天平系统接插件断线	检查接插件, 焊上
天平称重输出噪声过大	坩埚架与炉壁相碰	卸开炉子
	吊丝钩与壁相碰	用肉眼观察, 调到中心位置
	天平放大器老化	更换
	平衡线圈有霉点	更换
	平衡线圈下垂过度, 碰磁钢	拉紧张丝
天平振荡不止	放大器灵敏度过高	降低灵敏度
	PID 参数变值	重调 PID 参数
天平称重曲线不光滑, 出现小台阶	天平放大器灵敏度过低	调高灵敏度
	电子器件工作点不对	重调工作点
天平升温到某一温度处, 突然失重很多, 并来回大幅度摆动	升温后吊丝热胀伸长, 使试样坩埚碰到底下的热电偶	缩短吊丝长度 1mm
质量微分信号无反应	微分电源坏	更换
	接插件断开	接好, 焊好
	微分放大器灵敏度过低	调高灵敏度
	微分电容器损坏	更换

(1) 软件故障 如果在显示器上提示了错误信息无法进入系

统,或者进入系统后应用程序无法运行,系统速度大幅度降低,经常无故死机等。可用卸载法,即卸载可能引起故障的软件,特别是与热分析仪器无关的软件,对比卸载前后情况,找出故障原因。

有的热分析仪器使用的计算机是一机多用的,特别是装入游戏程序,或上网引进病毒,使软件不能正常工作,只能重装软件,甚至把硬盘格式化后再装软件,但必须当心如果有加密口令的,需特别注意别忘了加密口令。在热分析仪器专用的计算机上最好不要装入游戏程序或上网,以免引进病毒。

(2) 接插件接触不良 在热分析仪器的电路板上,使用了许多接插件,如果使用环境湿度过大或尘埃太多,容易造成接插件的金属接触点氧化,出现响应信号时有时无、时大时小的故障。可以滴入无水乙醇清洗。

(3) 显示器黑屏 首先检查电源电压是否正常。熔丝是否熔断。如果显示器内部有烧焦味发出,可能是高压线包打穿了,或者是某个元器件烧坏了。如果是彩色显示器所显示的颜色严重失实,可能是三基色中有一个基色电子枪损坏。如果把显示器调节亮度100%还是亮度不足,可能是显像管老化。

## 7.7 气氛系统的故障与处理

气氛系统的作用是为样品杆提供真空、保护气氛或反应气氛,以提高仪器的抗腐蚀能力,或者试样需要在一定流量、一定压力下观察试样的反应情况。

对气氛系统最重要的要求是在一定的气体流量下保持气流的高度稳定。在真空情况下要保持样品的飞溢。

此外,在通气氛时还为气相色谱、质谱、傅里叶红外仪等同时联用分析提供稳定的气流。

真空系统要比充以气氛更为麻烦,操作也复杂。

① 机械泵旋转方向必须与注明方向相符,否则会将油反压到扩散泵或抽真空系统。

② 机械泵油面应在油标线处。

③ 单用机械泵时,必须切断抽气管道并使机械泵放空后方可



停泵。

④ 扩散泵在不用时,尤其是热状态时应处于真空,不允许进入空气,以防泵油氧化,抽不到高真空度。

⑤ 扩散泵加热时冷阱必须通冷却水,以防扩散泵油烧干、变质,达不到高真空。当油烧干变质时,应清洗、烘干、加装新油。

⑥ 更换密封胶圈时必须清洗、涂油脂、压平、压紧。

⑦ 真空度低到真空计不能测量时,可采用分段检漏法,先看机械泵本身真空度是否达到出厂指标,然后只接管道抽空,观察能否达到要求,否则用橡皮泥等试探性堵漏可疑处,如果堵到某处真空度提高,就说明该处漏气,应加以排除。一般讲,可能出现漏气的地方是焊接处、环氧树脂黏结处、可动可折连接处的密封圈、波纹管不正确安装碰伤处。

两种典型的气路系统分别如图 7-1 和图 7-2 所示。它们可以在热分析仪器工作时从一种气氛切换成另一种气氛。

图 7-1 是北京光学仪器厂生产的微量差热天平的气氛控制系统,该系统有如下特点。

① 为了防止抽真空时试样飞溅,采用主管道和支管道两路抽气方案,抽真空时先将蝶阀 1 关上,缓慢打开微调阀 4,将天平室抽至低真空,然后再打开蝶阀 1 将天平室抽到高真空。充气体时则可用相应的稳压、稳流阀,保证平稳充气,不至将试样吹掉(粉末试样)。

② 设置四个气嘴,适当安排进、出气方式,可以防止试样反应产生的有害气体进入天平室。

③ 有三条气路,Ⅰ、Ⅱ两路气体可以通过三通阀转换,从而改变反应室中气体成分及状态。

④ 每路气体均有稳流阀及稳压阀,并有流量计,可以调节合适的气体流量。

⑤ 流动气氛可以采用下进上出式,即从气嘴 1 进气,从 3 流出,2 和 4 堵死;也可以采用下、中进气,上面出气方式,即从 1、2 两路进气,3 出气,4 堵死;还可以采用上、下进气,中间出气方式,即 1、3 进气,2 出气,4 堵死。具体采用哪种方式可以根据实验要求选择。

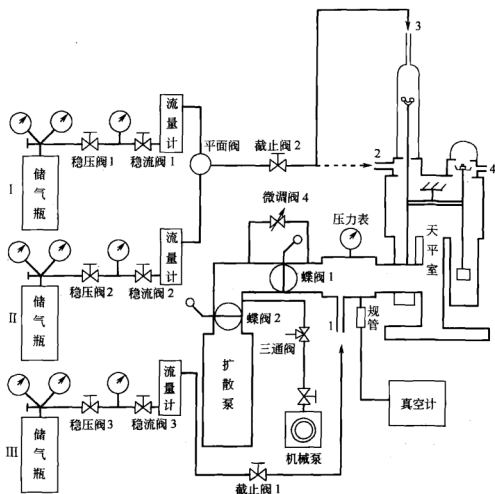


图 7-1 典型的三路气路

⑥ 可以从储气瓶 I 供气给试样，也可以通过三通阀切换成从储气瓶 II 供气给试样。例如在做聚乙烯氧化诱导期时就需要从氮气切换成氧气。

图 7-2 是上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂的一种气氛控制系统，虽然它比图 7-1 中采用了两个电磁阀作气氛切换使用，但省去了一个调压阀、压力表和一个稳流调节阀。图 7-2 中这两个电磁阀是联动的。

气氛系统最常见的故障是泄漏，只能沿着管路一步一步地检漏，检查方法可以用橡皮泥或肥皂沫涂在容易泄漏的缝隙处仔细观察，特别注意接头处、密封缝隙、三通阀等的泄漏。

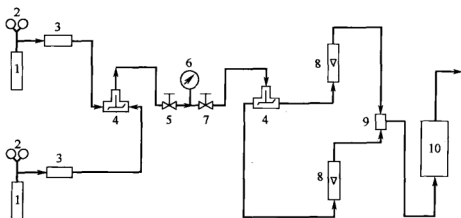


图 7-2 典型的两路气路

1—气瓶；2—减压阀；3—气体过滤器；4—三通电磁阀；5—稳压阀；6—压力表；  
7—稳流调节阀；8—流量计；9—气体接头；10—热分析仪器

## 参 考 文 献

- [1] 孙坤, 钱义祥, 朱兵, 高才等. Pyris Diamond DSC 实用培训教程. 上海: Perkin-Elmer 仪器公司, 2004.
- [2] 刘振海主编. 热分析导论. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [3] 许智林. 仪器仪表与分析监测, 2004, 3: 27.
- [4] 贾健. 国外分析仪器, 2002, 3: 221.
- [5] 宋鸿恩. 热天平. 北京: 计量出版社, 1985.

## 第8章

# 热分析在药物和矿物研究中的应用

本章扼要介绍热分析在药物和矿物等方面以及量热技术在生物化学等方面的应用。

### 8.1 热分析在药物质量研究中的应用

目前,发达国家已把热分析方法作为控制药物质量,从事新药研究及药物新剂型开发,不可少的检测手段之一。美国药典 32 版(2009 年),英国药典 2010 年版,《中华人民共和国药典》(二部)2010 年版,日本药局方第 15 改正版,均收录了热分析方法。各个国家在具体应用方面有所不同,如美国药典,采用热分析主要用于熔点、药物多晶型转化、药物的升华、玻璃体样转化、结晶水脱水、挥散物、降解产物等测量,并在药典中规定了若干品种,如硫酸长春碱有关水分的测量,在程序升温速率及温度控制范围有明确规定。《中国药典》则对具体品种未做规定,对大体应用范围做了阐述。

#### 8.1.1 药品的熔点测定

以往多采用玻璃毛细管柱法和热台显微镜法测定药品的熔点。笔者在 20 世纪 80 年代中期,曾采用差示扫描量热法(DSC 法)测定了如下 9 种标准物质的熔点:偶氮苯、香草醛、乙酰苯胺、非那西丁、磺胺、双氰胺、糖精、咖啡因、酚酞,并与世界卫生组织提供的同品种标准品进行比较,测定结果基本一致,表明我国的熔点标准品当时已达到或接近世界水平。并与毛细管法结果相对比,认为 DSC 法以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温,外推起始熔化温度(onset)与毛细管法基本一致。

### 8.1.2 药品的纯度测定

笔者曾就药物纯度的差示扫描量热法与其他有关含量测定方法进行了比较。通常升温速率以  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以下为宜。药品的 DSC 曲线随药品的纯度而异, 纯度越高, 峰形越尖锐。

热分析方法测定纯度简练、快速, 试样量少, 且不需要标样。药品熔点越低, 熔程越长, 纯度越差。该方法其理论依据是 Van't Hoff 方程:

$$T_{\text{fus}} = T_0 - \frac{RT_0 T_f}{\Delta H_{\text{fus}}} \ln(1 - X_2) \quad \text{或者}$$

$$T_{\text{fus}} = T_0 - \frac{RT_0}{\Delta H_{\text{fus}}} X_2$$

式中,  $T_{\text{fus}}$  为熔融过程中试样的温度;  $T_0$  为纯物质的熔点;  $T_f$  为样品瞬间熔解温度;  $X_2$  为杂质在熔融态的摩尔分数;  $R$  为气体常数;  $\Delta H_{\text{fus}}$  为纯物质的热熔值。

进一步

$$T_{\text{fus}} = T_0 - \frac{RT_0 X_2}{\Delta H_{\text{fus}}} \frac{1}{f}$$

式中,  $f$  为已熔部分分数, 做  $T_{\text{fus}} - 1/f$  图, 经若干次校正, 向  $y$  轴延伸相交点, 即为纯物质熔点。本方法适用于纯度较高的样品, 一般纯度为 98.5% 以上, 且熔融时不伴随分解的样品。

### 8.1.3 药物多晶型测量

同种药物在不同条件下(溶剂、温度、压力)而生成其结构、形态、理化性质完全不同的晶体现象称为多晶现象。同一药物的晶型不同, 其溶解度、溶出速率、熔点、密度、硬度、外观不同, 其生物等效性亦可能不同。可用差示扫描量热法测量药物的多晶型。多晶型药物在相同或不同的升温速率下, 可能会出现单个或多个吸热或放热峰, 其熔值也不同。

笔者曾用 DSC 方法对抗消化道溃疡药物西咪替丁多晶型进行了考察, 观察到 A 晶、B 晶和混合晶型(图 8-1)。

同时研究了非甾体类抗炎药物吲哚美辛, 抗寄生虫病药物青蒿素类、甲苯咪唑, 治疗乙肝药物联苯双酯, 镇静药物巴比妥类, 甾体类药物甲基氢化泼尼松、保泰松、雌二醇, 抗老年性痴呆药物奈

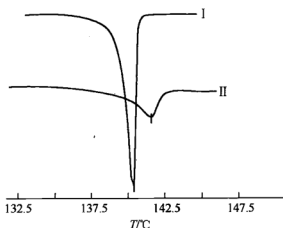


图 8-1 西咪替丁 A 晶型 (I) 及 B 晶型 (II) 的 DSC 图谱

非西坦、吡咯西坦, 抗生素类药物红霉素、差向四环素、土霉素及氯霉素十六烷酸酯等数十种药物多晶型。氯霉素类药物存在多晶型, B 型为生物有效型, 熔点较 A 晶型的熔点低  $5^{\circ}\text{C}$  左右, 热焓亦不同。将 A、B 晶型按适当比例物理混合后, DSC 曲线分别出现两个吸热峰, 且成一定的相关性, 并可检测出低限量。在检测进口新药奈非西坦时, 发现存在多晶型。在众多的多晶型药物中, 该药的晶型为可逆性, 即在熔程范围内, 在主成分未遭破坏的温度下熔融、迅速冷却, 再以相同的方式检测, 出现相同的峰温及热焓值, 连续观察半年, 结果不变。在多晶型药物检测中, 常用红外分光光谱法、X 射线衍射法和热分析法, 相互印证。

可用热分析方法快速地测量药物晶型, 并可从事相关的药物稳定性研究, 将多晶型分为稳定型、亚稳型和非稳型。

#### 8.1.4 药物的溶剂化物和水分的测量

药物的溶剂化物可能是在合成、重结晶、纯化过程引入的残留溶剂, 或在包装材料贮存转运过程引入的。可用差示扫描量热法和热重法测量上述物质, 特别是结晶醇化物、吸附水、结合水和结晶水。通常, 可用 DSC 测量含有结晶水药物水分子的吸热峰, 或用热重法观察失水过程。硫酸阿托品是《中国药典》收载品种, 是典型的含一分子结晶水的药物。

降压药物莫索尼啶经 TG 测试 (图 8-2), 具有明显的热失重台

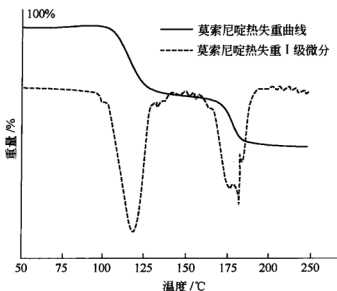


图 8-2 莫索尼啶热重分析图谱

阶，经计算分子结构中含一分子水，与理论值相吻合。

### 8.1.5 药物热（解）动力学

由药物稳定性可预期药物的有效期及半衰期，并通过研究药物活性组分与赋形剂之间的相容性，为新剂型的开发研究提供依据。更重要的是采用热分析可节省大量的人力、物力，因为目前传统的稳定性试验需要花较长的时间、设备与条件。这些药物包括化学药品、抗生素、治疗糖尿病药物、抗癌药物及生化制品。

DTA 方法测得克霉唑分解反应的活化能为 131 kJ/mol，1 级反应。冯浩等用差热分析法测量固体药物治疗糖尿病新药马来酸罗格列酮的分解反应动力学，并用 Kissinger 方程计算求得该药物的热分解动力学参数，其活性能为 127.7 kJ/mol，频率因子为  $2.04 \times 10^8 \text{ s}$ ，相关系数为 0.9925。

胡道德等探讨了氯贝氨在聚维酮中分散作用的热力学，测得热焓值为 -13.22 kJ/mol，且呈放热反应。一定比例的赋形剂的加入可提高主成分的溶出度，这对开发高效生物利用度的新剂型是很有价值的。

汪海东等对 Cu(II) 草酰胺衍生物热分解动力学进行了研究，利用 TG-DTG-DTA 热分析技术，研究了 N,N'-双(氨烷基)草酰

胺合酮(Ⅱ)配合物在动态空气氛中的热稳定性,通过对比热分解动力学参数  $E$  和  $\ln A$ ,提出了配合物热分解反应机理,并由动力学补偿效应获得了  $E$  与  $\ln A$  的数学表达式。

陆振荣等研究了药物热动力学。

王晶等研究了抗癌药物双呋喃氟尿嘧啶固体热分解动力学,实验结果表明,该药在固态下很稳定,预测了该药在  $25^{\circ}\text{C}$  条件下的降解速率常数及有效期。

郝宗宇对布鲁菌脂多糖的热力学研究,发现布鲁菌的脂多糖具有一定的热特征,并据此获得了试样的热动力学参数。

### 8.1.6 药物制剂

主要用于检查药物活性成分与赋形剂之间或者与药物包装材料之间有无化学反应,有无化学吸着、共熔及晶型转变等化学反应或物理作用。

在药物制剂方面,特别可用于药物缓释、控释制剂。

用热分析方法来绘制相图,测定二元组合的熔点是很有价值的。笔者在测量吡啶美辛与聚乙二醇 6000 初熔时,其成分与赋形剂的比例分别为 13% 和 87%,亦证明在此比例下,该药物固体分散体的溶解度及溶解速率为最好。

作用于心血管系统药物,地高辛与环糊精包合物的制备与鉴定,用差热分析检测包合物前后热图谱的变化,表征包合成功与否。在硝苯地平与聚乙烯吡咯烷酮固体分散剂的制备中,用差热分析法和 X 射线粉末衍射法、扫描电镜和红外光谱表征尼莫地平在载体中以分子或无定形状态存在。在解热镇痛药布洛芬缓释制剂的研究中,将该药与高分子材料聚丙烯酸树脂 II 以不同比例制成其沉淀物,压片,用差示扫描量热等方法,进行处方筛选,获得满意结果。可用 DSC 法测定对乙酰氨基酚与  $\beta$ -环糊精包合物,以及在研究难溶性药物酮洛芬缓释制剂中,用固体分散技术,以水不溶性聚合物乙基纤维素为载体,DSC 结果表明:药物活性成分与该载体的比例为 1:2 和 1:3 时,是以非晶态存在于载体中。此外,用差热分析或差示扫描量热法来绘制相图,可测定二元组合物的熔点。

各种药物赋形剂或称药用辅料,药典有专门品种收载。目前纳



米技术的引入,将为药物制剂带来更广阔的前景。

### 8.1.7 中药

在世界上我国的中药具有其独特的地位。由于热分析方法需要试样量较少,非常适合中药化学对照品的质量研究。从近年对中药原材料、植物药、动物药、矿物药等方面的研究,认为热分析法是一种快速、简便、有效的鉴别中药的方法之一。在植物药方面,林锦明等用 DSC 方法测量了 12 种金丝桃属药用植物叶的 DTA 曲线,为该属药材的鉴定提供了一种新方法。王寅等用差热分析法对不同栽培居群大青叶药材进行鉴别。刘盛等用差热分析法研究了板蓝根不同栽培居群间的变异。文红梅等对不同石决明品种的成分进行研究,其主要成分多为碳酸钙,此外,还含有丰富的微量元素。张汉明等进行了珍珠粉及其伪品的差热分析研究。李纲等对中药磁石进行测定,林锦明等用差热分析鉴别不同种榧子,在中药制剂方面,对片姜黄挥发油  $\beta$ -环糊精包合物制备工艺研究找出了最佳包合物制备工艺条件。动物药蟾毒灵与脂膜相互作用的研究,赵森等对 1992 年以来热分析法在中药鉴别中的应用情况进行了综述。林锦明等进行了艾叶及其同属植物的差热分析鉴别及燃烧比较,邓莉等进行了水飞蓟宾固体分散体的制备及体外溶出的研究,王忠状等进行了中药色鳖甲的商品鉴定差热分析,可鉴别真伪。秋流庆等进行了干姜挥发油的提取及其制剂工艺研究。中药即使同一品种,产地不同、收获季节不同、贮存条件不同、预处理方法不同,都会导致不同的结果,需小心鉴别。

### 8.1.8 药用高分子

陈泽明等通过采用熔点显微镜法和不同测试条件的差示扫描量热法对瓶级聚酯切片熔点测定结果进行比较,认为采用 DSC 法其设置测试条件不同,对测得结果有明显影响。

楼伟建等合成了不同摩尔比的天冬氨酸与氨基乙酸的共聚材料(PAA),用 DSC 等方法对材料做了表征,结果表明该共聚材料结构明确并有一定的规律性。谭鸿等以一步法和预聚法为对照,研究了半预聚法对医用热聚性聚氨酯(TPU)结构和性能的影响,用 DSC 等方法进行了表征和测试,结果表明,半预聚法合成的 TPU

比一步法和预聚法合成的具有较窄的硬段分布和较低的微相分离程度。半预聚法合成的 TPU 力学性能优于其他两种方法。章志坚等以天冬氨酸为单体合成了聚天冬酰胺,用不同长度的羟烷基作为侧链基制成聚- $\alpha$ 、 $\beta$ -(羟烷基)-DL-天冬酰胺,用 DSC 等方法进行了表征,可用于体内释药研究。刘业等用 DSC 方法和 FTIR 方法对聚(1,3-二氧环庚烷)二醇为软段的聚氨酯的相态结构进行了分析,探讨了软段链结构对聚氨酯相态结构的影响。王武等对羟基脂肪酸聚酯(PHA)用 DSC 法进行了研究。马吉德等通过 DSC 等方法,对布洛芬-聚丙烯酸树脂 II 及其沉淀物进行了研究,可制成控释制剂。

在牙科复合材料方面,在人工脏器,如关节、心脏瓣膜等材料的研究中,热分析有其独到之处。在国外,用热分析研究质量的报道很多,在此不一一叙述。

总之,在上述几个方面,包括化学合成药物、中药化学药物、动物药物、抗生素、蛋白质多肽类药物、生物技术药物,在医药领域中热分析技术起着越来越重要的作用。

## 8.2 热分析在矿物研究中的应用

地质学是研究自然界中各类矿物、岩石、矿床的成分、结构、性能及其变化规律的科学,为人类进步与发展提供重要的资源与能源基础。但是,要想获知地质体中矿物组分种类、数量以及赋存状态,必须通过各种分析测试方法才能解决。由于热分析方法可以直接给出物质升温过程中能量效应和质量变化,因此,能够为矿物岩石的鉴定和研究提供快速和可靠的数据。热分析在地质学中的应用开始于对黏土矿物的研究,目前差热分析、热重分析和热释光法等已成为地质研究的一类重要方法。

### 8.2.1 矿物鉴定

矿物的差热曲线和热重曲线会因其组成、结构不同而表现出不同的特征。通过与已知矿物特征曲线进行起始温度、峰温及峰面积等比较便可鉴定矿物。由于热分析的数据具有程序性特点,因而要

注意实验条件所引起实验结果的差异。

为了鉴定的方便,岩矿热分析工作者须掌握一些常见矿物的热分析曲线。详细内容可参见有关著作。

黏土矿物的热分析特征介绍如下。

黏土矿物为含水铝硅酸盐,主要为层状,少数为链状。黏土矿物中的水有层间水和结构水,少数矿物还有结合水。水的脱出产生吸热效应,脱水晶格破坏后又重新结晶为新的矿物,重结晶产生放热效应。因此黏土矿物一般有2个吸热效应和1个放热效应。

第一个吸热效应在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ ,是由层间水的脱出引起的,其吸热效应的数目与温度明显地受交换性离子的影响。有这一效应的黏土矿有埃洛石、蒙脱石族、蛭石群、水铝英石、硅铁石、海泡石和凹凸棒石等。

第二个吸热效应在 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之间,是结构水的脱出。对绿泥石矿物是层间八面体层羟基的脱出,其他黏土矿物则为 $2:1$ 层或 $1:1$ 层中羟基的脱出。吸热效应的温度随着矿物结构不同有明显的差异,在同一群中由于结晶程度、粒度分布与粒径的不同(如高岭石族)及同形离子的替换(如蒙脱石族)而有差异。

结构水脱出的吸热效应有时呈现两个,如含镁多的绿泥石,低温一侧的吸热效应是层间八面体羟基的脱出,而高温的吸热效应为 $2:1$ 层中羟基的脱出。 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的放热效应是由于分解后物质再结晶引起的。有时在放热效应之前有一吸热效应形成S形的峰。吸热效应的原因各不相同。

(1) 高岭石族 高岭石族 $(\text{Al}_7)[\text{Si}_2]\text{O}_5(\text{OH})_4$ 为 $1:1$ 型二八面体型结构。高岭石族的矿物有:高岭石、珍珠陶土、地开石和埃洛石。

高岭石族矿物差热曲线的特征是 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 由结构水的脱出引起的吸热效应和 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 由再结晶引起的放热效应。埃洛石还有 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 脱出层间水引起的吸热效应。结构水首先脱出的是位于八面体外侧的羟基,随后是八面体与四面体之间的羟基,脱水后形成偏高岭石。脱水是从颗粒表面开始逐渐向内部发展,水到表面需要一段时间,因而结晶程度、晶体大小、粒度分布对

吸热效应的特征有影响。吸热效应的温度按埃洛石→准埃洛石→结晶程度较差的高岭石→结晶程度较高的高岭石→地开石→珍珠陶土这样的顺序逐渐增高，幅度逐渐变宽。粒度不同，特征各异（图 8-3）。当粒度在  $1\sim5\mu\text{m}$  时，热效应较大，超出这个范围热效应变小。在  $1000^\circ\text{C}$  左右偏高岭石再结晶为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和莫来石引起放热效应。

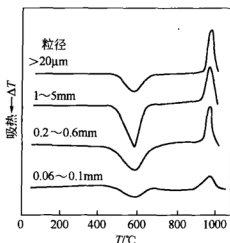


图 8-3 高岭石的粒度对 DTA 峰值的影响

结晶好的高岭石在放热效应之前有一个小的吸热效应，这是由重结晶之前的膨胀引起的。高岭石在  $1200^\circ\text{C}$  附近的放热效应，被认为是莫来石、方英石的结晶引起的。

(2) 蒙脱石族 蒙脱石族通常具 2:1 型二八面体和三八面体结构。蒙脱石族矿物具层间水和结构水，差热曲线表现出由于脱水呈现两个吸热效应。 $100\sim300^\circ\text{C}$  脱水产生的吸热效应，其数目、温度与交换性阳离子的种类有关。交换性阳离子为 Na、K 时是一个吸热效应，交换性阳离子为 Ca、Mg、Li 时是两个吸热效应。吸热效应的温度一般是一价阳离子较二价阳离子低。

蒙脱石族矿物在  $600\sim700^\circ\text{C}$  由结构水的脱出产生吸热效应。脱水温度一般在  $700^\circ\text{C}$  左右。温度低者见于四面体片中发生 Si-Al 置换的矿物，如贝得石和八面体内同型离子替换的皂石和绿脱石等。结构水脱出后矿物不发生明显的非晶质化，只是构造发生了歪扭。 $800\sim1000^\circ\text{C}$  由于重结晶产生放热效应，其温度和特征由于化

学成分不同而有所改变(图 8-4),可分为 3 个类型。

3 种类型与蒙脱石晶胞中 Mg、Fe 的原子数目有关。一般是 Mg 多 Fe 少时为 A 型, Mg 少 Fe 多时为 C 型, 中间含量者为 B 型。

放热效应前的吸热效应与矿物晶体结构破坏有关。重结晶的物质, 二八面体结构型者为莫来石、方英石, 三八面体结构者为顽火辉石和单斜辉石。

蒙脱石的差热曲线见图 8-5。

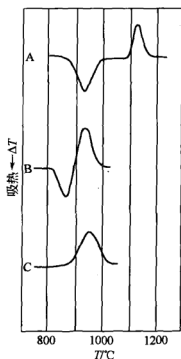


图 8-4 蒙脱石 DTA 曲线的

放热效应类型

A—放热效应前伴随着吸热效应, 其间隔为 100°C; B—放热效应前伴随着吸热效应, 形成 S 形;

C—只有放热效应

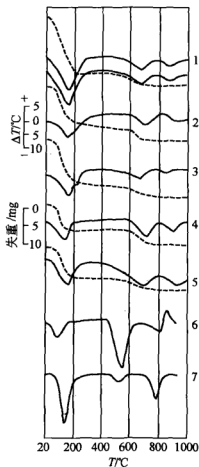


图 8-5 蒙脱石的差热曲线

钙蒙脱石: 1—河北宣化; 2—吉林九台;  
3—吉林白山钠蒙脱石; 4—吉林刘房子;  
5—吉林九台; 6—贝得石; 7—皂石

(3) 凹凸棒石 凹凸棒石  $(\text{Mg}_5)[\text{Si}_8](\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$   $4\text{H}_2\text{O}$ ，亦为具链状结构的含水镁硅酸盐矿物，具有 3 种形式的水。130℃ 和 170℃ 的吸热效应为脱出沸石水，270℃ 的吸热效应为脱出结合水，460℃ 的吸热效应为脱出结构水，850℃ 的放热效应是再结晶为顽辉石。

凹凸棒石的热分析曲线见图 8-6。

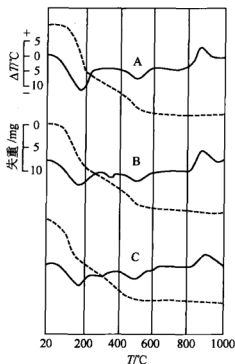


图 8-6 凹凸棒石的热分析曲线

产地：A—江苏盱眙；B—不详；C—安徽

实线—差热曲线；虚线—热重曲线

(4) 碳酸盐矿物的热分析特征 碳酸盐矿物受热后主要是发生分解，不同碳酸盐矿物分解温度不同，产生的吸热效应也不相同。具有变价元素的碳酸盐矿物，还会有由于氧化产生的放热效应。

主要碳酸盐矿物热分析曲线的特征见图 8-7。

菱锌矿  $\text{ZnCO}_3$  在 330℃ 开始分解，产生 330~468℃ 的吸热效应。由分解放出  $\text{CO}_2$  引起失重，纯菱锌矿失重量为 35.10%。

菱铁矿  $(\text{FeCO}_3)$  的差热曲线为一个吸热效应和两个放热效

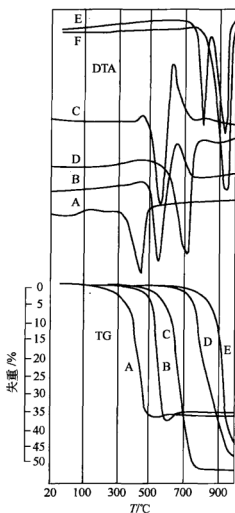


图 8-7 主要碳酸盐矿物的热分析曲线

A—菱锌矿；B—菱铁矿；C—菱锰矿；  
D—菱镁矿；E—白云石；F—方解石

应。Werner 对反应机理的解释：500~590℃的吸热效应和失重是菱铁矿分解引起的 ( $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$ )。纯菱铁矿失重量为 38%。650℃的放热效应是 FeO 的氧化造成的 ( $4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )。

由于氧化引起增重，近于 900℃的放热效应为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  转变为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，但有时未见这一效应。一般在菱铁矿分解效应之前有一个小的放热效应。Papailhau 认为这是由于  $\text{FeCO}_3$  缓慢分解初期生

成的  $\text{FeO}$  立即被氧化引起的。

菱铁矿在  $\text{N}_2$  气或  $\text{CO}_2$  气中的差热曲线仅有一吸热效应。在  $\text{O}_2$  气氛中仅有放热效应（图 8-8）。这是因为菱铁矿分解的  $\text{FeO}$  立即氧化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  放出的能量比  $\text{FeCO}_3$  分解所需的能量多，这样吸热部分为放热部分所抵消，而呈放热效应。

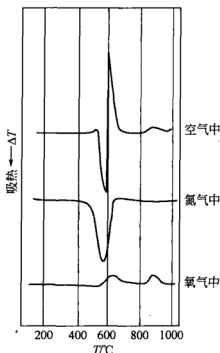


图 8-8 菱铁矿在不同气氛中的差热曲线

试样： $\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$

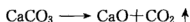
菱锰矿 ( $\text{MnCO}_3$ ) 分解产生  $480\sim 604^\circ\text{C}$  的吸热效应， $\text{MnO}$  的氧化形成  $630^\circ\text{C}$  的放热效应。纯菱锰矿的分解失重为 38.3%。菱锰矿在  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  气氛中差热曲线的特征与菱铁矿相似，不易区分。

菱镁矿 ( $\text{MgCO}_3$ )  $520^\circ\text{C}$  开始分解，产生  $520\sim 730^\circ\text{C}$  的不对称吸热效应。纯菱镁矿的失重量为 52.2%。吸热效应结束后出现一个小的放热效应，有的著者认为这是由于菱镁矿中所含  $\text{Fe}$  的氧化引起的。笔者用辽宁大石桥产的菱镁矿，含铁量很低，但仍有清楚的放热效应，说明这应与方镁石的生成有关。

白云石  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  的差热曲线有分解产生的两个吸热效应，温度为  $800\sim 850^\circ\text{C}$ ， $900\sim 950^\circ\text{C}$ 。其反应机理分别为与  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$



相结合的  $\text{CO}_2$  释放引起的。其反应式为



在  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  气氛中的差热曲线基本不变。纯白云石两个阶段的失重量均为 23.8%。当试样  $< 50\text{mg}$  时, 两个吸热效应会逐渐合并。当试样为  $10 \sim 20\text{mg}$  时, 则呈现与方解石完全相似的吸热效应。因而在进行碳酸盐矿物热分析时, 试样的重量不宜太少。

## 8.2.2 矿物定量

可用差热分析法和热重法对矿物进行定量。

### 8.2.2.1 差热分析法进行矿物定量

差热曲线峰温与矿物在试样中的含量有关, 通常含量愈低峰温亦低。这一特征尤以脱水、分解更为显著, 而结构转变和重结晶温度变化较小。不同矿物温度下降的幅度不同。Werner Smykatz-Kloss 提出利用已知的矿物含量与热效应峰温的关系曲线 (Smykatz-Kloss 称为 PA 曲线) 来进行试样中矿物的半定量。其测定条件见表 8-1。

表 8-1 绘制 PA 曲线进行矿物含量测定的实验条件

实验条件		规 定
试样的加工	最硬试样 ( $H > 6.5$ )	在刚玉乳钵 ( $\phi = 2\text{cm}$ ) 中手工研磨 3min
	硬试样 ( $H = 4.5 \sim 6.5$ )	在玛瑙磨中低速研磨 1min (磨: 500g 体积, 3 个 $\phi < 2.5\text{cm}$ 的玛瑙球)
	软试样 ( $H < 4.5$ )	在玛瑙乳钵中 ( $\phi = 10\text{cm}$ ) 手工研磨成粉末
试样总量		$100\text{mg} + 20\text{mg Al}_2\text{O}_3$
参比物		焙烧后的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 150mg
试样颗粒大小		黏土矿物 $\phi = 0.6 \sim 2\mu$
热电偶的位置		放于试样中心并与之直接接触
气氛		静态空气
坩埚		Pt 坩埚, 直径 $\phi = 5\text{cm}$ , 长度 $< 4\text{mm}$
热电偶		Pt-Pt <sub>90</sub> Rh <sub>10</sub> , 直径 $0.1 \sim 0.3\text{mm}$
升温速率		$300^\circ\text{C}$ 以后, $10^\circ\text{C}/\text{min}$
充填密度		疏松充填, 均匀压实

兹将几种矿物的 PA 曲线列于图 8-9。

由图 8-9 可见, 根据矿物分解吸热峰温, 在相应的曲线上即可查得矿物在试样中的含量。由于实验条件影响, 因而只能进行半定量。

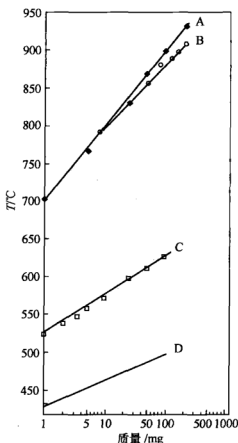


图 8-9 碳酸盐矿物的 PA 曲线

A—方解石; B—白云石; C—菱铁矿; D—菱镁矿

笔者对方解石、白云石、菱铁矿、菱镁矿、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的互相混合样, 用另一实验条件进行了系统的研究, 得出的分解吸热峰温与含量之间的关系见图 8-10。由图可以看出含量在 100mg 以下时, 峰温与含量成正比, 而含量  $>100\text{mg}$  时峰温变化较小。因此用于半定量时试样中矿物含量应  $<100\text{mg}$ 。由图 8-10 还可看出, 因混入物质不同, 曲线有所变化。

差热曲线峰的面积与反应物质的量成正比, 但不同矿物分解吸

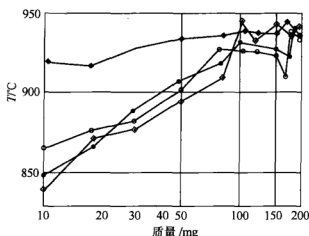


图 8-10 方解石在混合样品中的含量与分解吸热峰温的关系

与之混合的矿物：● 白云石；○ 菱铁矿；

▲ 菱镁矿；◆  $\text{Al}_2\text{O}_3$

热效应峰面积各不相同，故不能直接以此来求矿物含量。由矿物吸热峰面积进行矿物定量，方法有两个。

(1) 与纯矿物样的比较测量法 在相同条件下测定差热曲线峰面积，按下式计算：

$$m_i/m_a = S_i/S_a \text{ 或者 } m_i = \frac{m_a}{S_a} S_i$$

式中， $m_i$ 为被测试样矿物量； $m_a$ 为该矿物纯样量； $S_i$ 为被测试样的差热曲线吸热峰面积； $S_a$ 为纯矿物的差热曲线吸热峰面积。

$m_a/S_a = K$  为一常数，可用纯样求得，故可写为

$$m_i = K S_i \quad (8-1)$$

测出试样中某矿物热效应面积，就可计算出该矿物在试样中的含量。

(2) 利用试样中几种主要矿物热效应峰面积之间的比例关系进行矿物定量的方法 设试样中有 A、B 两种矿物，其吸热峰面积分别为  $S_A$ 、 $S_B$ 。两种矿物一单位量吸热峰面积分别为  $S_a$ 、 $S_b$ 。设试样中 A 矿物的含量为  $x$ ，B 矿物则为  $1-x$ 。

$$S_A = S_a x, S_B = S_b (1-x)$$

$$S_A/S_B = \frac{S_a x}{S_b (1-x)}$$

$S_a/S_b=K$  为一常数, 可用相同量的 A, B 两矿物的混合试样实测求得,

$$\text{故可写为} \quad x = \frac{S_A}{S_A + K S_B} \quad (8-2)$$

对同一试样测定 A, B 两矿物相应的吸热峰面积, 代入式(8-2), 即可求得 A, B 矿物含量(相对百分含量)。

该法是对同一样品进行测定, 可避免实验条件的差异。

### 8.2.2.2 用热重法进行矿物定量

矿物因受热而脱水、分解、氧化、升华等均可引起重量变化, 可根据矿物中固有组分的脱出量来测定试样中矿物的含量。其计算式如下:

$$m = r_a / m_a \quad (8-3)$$

式中,  $m$  为某矿物在试样中的含量;  $r_a$  为该矿物的固有组分在试样中的脱出量;  $m_a$  为该矿物中固有组分的质量分数。

湖南溆浦黄茅圆球状高岭土的热分析曲线如图(8-11)所示。差热曲线有 137℃ 的吸热效应, 失重 4.15%; 330℃ 吸热效应, 失重 3.85%; 567℃ 为一较大的吸热效应, 失重 6%; 1100℃ 有尖锐的放热效应。根据差热曲线特征可以确定球状高岭土含有埃洛石、三水铝矿和高岭石。

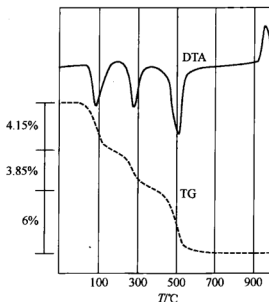


图 8-11 湖南溆浦球状高岭土的热分析曲线

埃洛石化学式为  $\text{Al}_4[\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，其中层间水为 12.25%，在 100~150℃ 脱出，结构水 12.25% 在 560℃ 脱出。三水铝矿化学式为  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，其中  $\text{H}_2\text{O}$  为 34.65%，在 360~400℃ 脱出。高岭石化学式为  $\text{Al}_4\text{SiO}_{10}(\text{OH})_8$ ，结构水为 13.96% 在 560℃ 脱出。

按式(8-3) 测得湖南溆浦黄茅圆球状高岭土中的矿物含量为

$$\text{埃洛石} = (4.15/12.25) \times 100\% = 33.88\%$$

$$\text{三水铝矿} = (3.85/34.65) \times 100\% = 11.11\%$$

$$\text{高岭石} = [(6-4.15)/13.96] \times 100\% = 13.25\%$$

在进行高岭石计算时要注意从 567℃ 吸热效应对应的失重量中减去埃洛石结构水应脱出的量（即 4.15%）。因为埃洛石和高岭石中结构水的脱出温度相近，因而脱水引起的失重往往合在一起了。

按类似的计算法，还可计算出球状高岭土中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量为 24.25%。

### 8.2.3 矿物类质同象的研究

采用差热分析法和热重法可确定离子的替换，进行矿物类质同象的研究。

#### 8.2.3.1 矿物类质同象的差热分析法研究

可根据差热曲线的形态特征及峰温的变化来判断矿物的类质同象。在方解石中  $\text{Ca}^{2+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  部分替换形成镁方解石，其分解吸热峰温（±0.5℃）随  $\text{MgO}$  含量的增加而降低（表 8-2）。

表 8-2  $\text{MgO}$  含量与镁方解石的分解温度

试 样	产 地	$\text{MgO}$ 摩尔分数/%	分解峰温度 /℃
纯方解石	Harz 德国	0	925
Mg 方解石	Bermudas	5.9	898
彗星虫属(三叶虫类)	Bermudas	8.65	893
钙质海藻	Gaybu	18.1	889
	Sao Vincente	19.0	889
	Fernando Poo	21.0	887

在菱铁矿中  $\text{Mg}^{2+}$  部分地替代  $\text{Fe}^{2+}$  形成镁菱铁矿，其分解吸热效应的峰温随  $\text{MgO}$  含量增加而增高。

由于离子的替代可使差热曲线的形态特征发生变化。如白云石中的  $\text{Mg}^{2+}$  部分被  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  替代，形成  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ，其差热曲线见图 8-12。

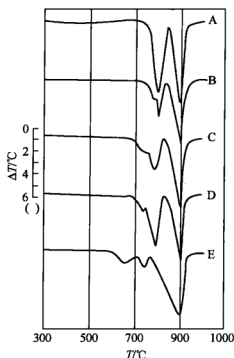


图 8-12 含 Fe 白云石的差热曲线

A—纯白云石；B—含  $\text{FeO}$  0.06% 的白云石；C—含  $\text{FeO}$  0.3% 的白云石；  
D—含  $\text{FeO}$  0.36% 的白云石；E—含  $\text{FeO}$  3.5% 的白云石

### 8.2.3.2 矿物类质同象的热重法研究

矿物由于其类质同象的成分发生改变，其中各组分的含量亦随之发生变化，可根据矿物脱水、 $\text{CO}_2$  的放出等质量分数来判断类质同象的成分。

如碳酸盐矿物由于类质同象成分的变化， $\text{CO}_2$  的质量分数亦随之改变。可根据  $\text{CO}_2$  的质量分数来确定有无类质同象成分的存在和各类质同象成分的含量。

碳酸盐矿物各类质同象中  $\text{CO}_2$  的含量范围见表 8-3。由差热曲

线的特征确定了碳酸盐矿物类别后, 可根据热重曲线测定的  $\text{CO}_2$  质量分数按表 8-3 来判断矿物中是否有类质同象成分存在。若差热曲线的特征为方解石, 而  $\text{CO}_2$  含量  $>43.97\%$ , 则为镁方解石。若差热曲线的特征为菱铁矿, 而  $\text{CO}_2$  含量  $>37.99\%$ , 则为镁菱铁矿。碳酸盐矿物是否有类质同象存在, 只要看  $\text{CO}_2$  的质量分数是否介于类质同象两端元矿物  $\text{CO}_2$  质量分数之间。

表 8-3 碳酸盐矿物各类质同象中  $\text{CO}_2$  含量范围

类质同象系列	成分	$\text{CO}_2$ 含量/%	端元组分矿物
方解石-菱镁矿	$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$	52.20	菱镁矿
		$\updownarrow$ 43.97	方解石
方解石-菱锰矿	$(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$	43.97	方解石
方解石-菱铁矿	$(\text{Ca}, \text{Fe})\text{CO}_3$	$\updownarrow$	菱铁矿, 菱锰矿
菱铁矿-菱锰矿	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{CO}_3$	37.99~38.29	
菱镁矿-菱铁矿	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$	$\updownarrow$	菱镁矿
菱镁矿-菱锰矿	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{CO}_3$	52.20	
铁白云石		47.73	白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$	$\updownarrow$	纯铁白云石 $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$
		40.76	

各类质同象矿物中的原子比可按表 8-4 中的计算式来确定。

表 8-4 碳酸盐矿物各类质同象中原子比的计算式

类质同象系列	化学式	计算式
方解石-菱镁矿	$(\text{Ca}_x, \text{Mg}_{1-x})\text{CO}_3$	$X = 2.7915636/M_{\text{CO}_2}^{\text{①}} - 5.348113$
方解石-菱锰矿	$(\text{Ca}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{CO}_3$	$X = 7.7363 - 2.961973/M_{\text{CO}_2}$
方解石-菱铁矿	$(\text{Ca}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{CO}_3$	$X = 7.349742 - 2.79121/M_{\text{CO}_2}$
菱镁矿-菱铁矿	$(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{CO}_3$	$X = 3.673039 - 1.395251/M_{\text{CO}_2}$
菱镁矿-菱锰矿	$(\text{Mg}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{CO}_3$	$X = 3.75235857 - 1.43665328/M_{\text{CO}_2}$
菱铁矿-菱锰矿	$(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{CO}_3$	$X = 48.41474/M_{\text{CO}_2} - 126.4532453$
铁白云石	$\text{Ca}(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{CO}_3$	$X = 6.8462 - 2.7905/M_{\text{CO}_2}$

①  $M_{\text{CO}_2}$  为热重法测得的  $\text{CO}_2$  含量。

例如山西地区某一菱铁矿试样，其热分析结果见图 8-13。从差热曲线的特征及  $\text{CO}_2$  的含量为 41.25% 来看，菱铁矿中必然有部分  $\text{Fe}^{2+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  替代了形成镁菱铁矿（差热曲线吸热峰温  $650^\circ\text{C}$ ，大于纯菱铁矿；热失重 11.25%，大于纯菱铁矿的失重量）。按表 8-4 的计算式计算，其化学式为  $(\text{Mg}_{0.291}\text{Fe}_{0.709})\text{CO}_3$ 。

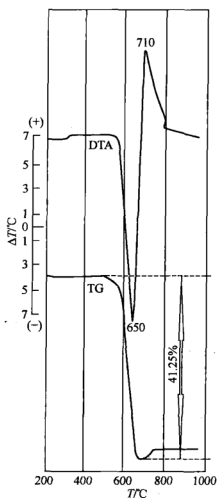


图 8-13 山西地区菱镁矿的热分析特征

其他种类的矿物亦可按此原理进行计算。

#### 8.2.4 矿物有序度的研究

矿物的结晶程度不同，其分解、结构转变等吸热效应的温度等也不相同。高岭石族分解吸热温度随其无序度的增加而降低， $\Delta T$



也减小, 偏高岭石重结晶的放热峰温随之下降, 见表 8-5 及图 8-14。Werner Smykatz-Kloss (1974) 根据分解吸热峰温 ( $T_d$ ), 将高岭石的结晶度分为四级: 完全无序 ( $T_d < 530^\circ\text{C}$ ), 无序 ( $T_d = 530 \sim 555^\circ\text{C}$ ), 弱无序 ( $T_d = 555 \sim 575^\circ\text{C}$ ) 和完全有序 ( $T_d > 575^\circ\text{C}$ )。

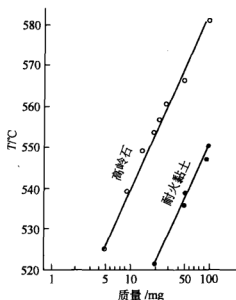


图 8-14 有序度高的高岭石和无序的耐火黏土的 PA 曲线

表 8-5 一些高岭石矿物的差热曲线数据

矿 物	产 地	吸热效应(a/b) /°C	放热效应(a/b) /°C
高岭石	Mesa Aha, N. Mex	581(3.9)	1005(1.3)
高岭石	Mesa Aha, N. Mex	580(3.2)	983(2.1)
高岭石	Murfreesboro, Arkansas	578(6.1)	983(2.0)
高岭石	South-Carolina	575(4.1)	970(1.5)
高岭石	South-Carolina	573(3.5)	970(1.6)
高岭石	Macon, Georgia	569(4.0)	994(1.2)
埃洛石	不详	567(3.3)	983(1.8)
埃洛石	Djebel Debar, Algeria	555(6.2)	990(0.8)
耐火黏土矿物	Franterre, France	543(2.0)	943(0.5)
耐火黏土矿物	Franterre, France	550(3.2)	963(0.5)
耐火黏土矿物	North Germany	540(2.3)	975(1.0)
埃洛石黏土	Lawrence, Mo.	543(3.7)	975(1.0)
地开石	San Juanito, Mexico	708(4.6)	999(2.5)

须藤俊男(1974)指出,埃洛石、准埃洛石、结晶程度低的高岭石等的差热曲线,表示它们分解吸热效应的峰形是不对称的,高温一侧较低温一侧梯度大,可用倾斜比( $a/b$ )来表示峰形的这种不对称程度(图 8-15)。高岭石的  $a/b$  值为 0.78~2.39,埃洛石为 2.50~3.80。从不对称程度的特征可以看出,不对称实际上也反映出矿物的结晶程度。

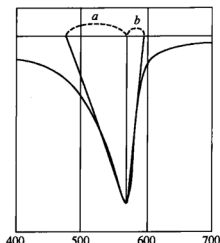


图 8-15 埃洛石的倾斜比 ( $a/b=3.64$ )

矿物结构转变和分解吸热效应的温度、能量与矿物的结晶程度,即有序度有关。因而我们可以用差热分析的方法来研究矿物的有序度,但目前这方面的工作开展较少。

### 8.2.5 矿物成因的研究

用差热分析等热分析方法研究岩石、矿床成因的工作不多,但对石英、碳酸盐矿物曾进行过一些工作。

石英是岩石和矿床中分布最广的矿物之一,长期以来不少学者对不同成因石英的  $\alpha$ - $\beta$  型转变温度作过研究,其结果说明石英的  $\alpha$ - $\beta$  转变温度与成因有关。Werner Smykatz-Kloss 研究了近 300 个石英试样,结果如图 8-16 所示。他认为沉积石英结构转变温度 ( $T_{i(S)}$ ) 与火成石英结构转变温度 [ $T_{i(M)}$ ] 以  $(570.9 \pm 0.3)^\circ\text{C}$  为界。即

$$T_{i(S)} < 571^\circ\text{C} < T_{i(M)}$$

Werner Smykatz-Kloss 在测定石英转变温度时采用  $\text{K}_2\text{SO}_4$

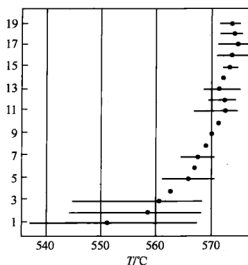


图 8-16 不同成因石英  $\alpha$ - $\beta$  的转变温度

1~11 为沉积岩中的石英：

1—具硅质结核的板岩石；2—火山孔洞（杏仁状）中成岩形成；3—板岩中的自生晶体；4—石英砂岩；5—泥灰岩中的自生石英；6—白云质灰岩中的黑硅石；7—硫酸盐岩中的自生石英；8—硅质泉华；9—石灰岩中大的自生石英；10—煤中的自生石英；11—砂岩中的石英

12~15 为变质岩中的石英：

12—区域变质麻粒岩相；13—角闪岩相；14—绿片岩相；15—接触变质石英砂岩

16~19 为火成岩中的石英：

16—热液石英脉；17—伟静岩；18—深成岩；19—火山岩

（结构转变温度 583.5℃）和冰晶石（结构转变温度 562.7℃）为内标物质，测量精度可达  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

Bowen N. L. 测定过花岗岩和流纹岩中石英  $\alpha$ - $\beta$  的结构转变温度（图 8-17）。花岗岩和流纹岩中石英的转变温度分别为 573~573.8℃ 和 573~572.4℃ 之间。

有人认为高温形成的石英  $\alpha$ - $\beta$  转变的吸热效应尖锐，而低温形成的吸热效应开阔。

综上所述，不同成因石英  $\alpha$ - $\beta$  转变的热效应是不同的。石英的  $\alpha$ - $\beta$  转变热效应与成因有关的机理资料较少。Keith 和 Tuttle 指出由  $\text{Ge}^{4+}$  或  $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^{5+}$  部分取代  $\text{Si}^{4+}$  的合成石英  $\alpha$ - $\beta$  转变温度较正

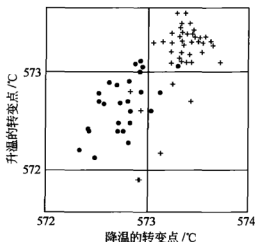


图 8-17 花岗岩和流纹岩中石英  $\alpha$ - $\beta$  的转变温度

常值差  $\pm(5\sim 15)^{\circ}\text{C}$ ，认为这与阳离子替换有关。除此之外，还应与晶体的缺陷和原子的排列有关。

碳酸盐矿物也是常见矿物之一。陈国玺发现沉积菱铁矿分解吸热效应较小，而沉积改造菱铁矿较大，差热曲线的峰形也尖锐。

### 8.2.6 确定矿物中水的存在形式

矿物脱水在热重曲线上显示失重，差热曲线呈吸热效应。矿物中水存在形式不同，结合能力不同，脱出温度也不同。脱出吸附水和层间水的温度较低，一般在  $200^{\circ}\text{C}$  以下，结晶水脱出一般在  $300^{\circ}\text{C}$  以下，结构水的脱出温度较高，一般为  $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。少数矿物还有结合水，其脱出温度较层间水为高，但又比结构水低。同一种形式存在的水，又由于与之结合的离子不同（如蒙脱石），或是结合部位不同（如绿泥石），或是脱水过程形成新的含水矿物（如硼砂），可分阶段脱出，因而在利用热分析的结果确定水的存在形式时要进行具体分析，最好配合其他方法使用。如库水硼镁石 DTA、TG 曲线（图 8-18）： $108\sim 185^{\circ}\text{C}$  吸热效应，脱水 47.5%， $713\sim 770^{\circ}\text{C}$  放热效应为物质重结晶， $927\sim 1027^{\circ}\text{C}$  吸热效应为物质熔融。这一结果也为高温显微镜的结果所证实： $170\sim 300^{\circ}\text{C}$  体积收缩， $620\sim 730^{\circ}\text{C}$  先收缩后膨胀。 $910^{\circ}\text{C}$  开始熔融， $1040^{\circ}\text{C}$  完全熔融。

但对库水硼镁石的结构式的写法有两种，一为  $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ，另一写法为  $\text{Mg}_2(\text{B}_6\text{O}_{11}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 。

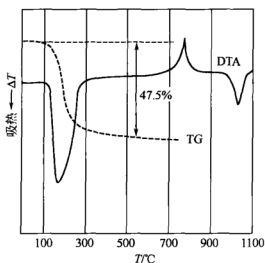


图 8-18 库水硼镁石的热分析曲线

若按第一种写法，在矿物中水的存在形式有两种，结构水为 16.09%，结晶水为 32.19%，共含水 48.28%，但根据热分析的结

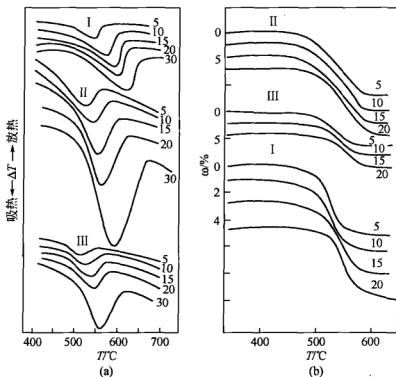


图 8-19 高岭石和菱镁矿随升温速率 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 不同的 DTA (a)、TG (b) 曲线

果, 矿物中的水是在低温下一次脱出, 因而矿物中水的存在形式为一种, 即结晶水, 也就是后一种写法是合理的。

### 8.2.7 矿物分解过程动力学参数的测定

对于矿物受热发生的分解过程, 其动力学参数活化能、反应级数等动力学参数对分析矿物转变有重要意义。采用热分析 TG、DTA 方法可以通过控制升温速率, 获得相应参数。图 8-19 为高岭石 (I, II) 和菱镁矿 (III) 随升温速率不同的 DTA、TG 曲线, 每种矿物失重的起始温度随升温速度的加快而升高; 菱镁矿脱二氧化碳吸热峰温度和高岭石脱结构水吸热峰温度, 均随升温速度加快而提高, 峰高随之加大。采用 Coats, Redfern 热重法和 Kissinger 差热法, 可以计算出所研究产地天然矿物的动力学参数。

## 参 考 文 献

- [1] 杨腊虎. 差扫描量热法测定药物纯度. 药物分析杂志, 1988, 8 (6): 345-347.
- [2] 尹华, 杨腊虎, 俞如英, 涂国土. 西咪替丁的晶型研究. 药物分析杂志, 2001, 21 (1): 39-42.
- [3] 杨腊虎. 热分析测定化学药物莫索尼啶. 现代科学仪器, 1998, 5: 36-37.
- [4] Long GT, Vyazovkin S, Gamble N, Wight CA. Hard to swallow dry: Kinetics and mechanism of the anhydrous thermal decomposition of acetylsalicylic acid. J Pharm Sci, 2002, 91 (3): 800-809.
- [5] 冯浩, 王智民, 陈大为. 用差热分析法测定固体药物马来酸罗格列酮热降解稳定性. 沈阳药科大学学报, 2001, 18 (3): 181-184.
- [6] Bettinetti GP, Sorrenti M, Rossi S, Ferrari F, Mura P, Faucci MT. Assessment of solid-state interactions of naproxen with amorphous cyclodextrin derivatives by DSC. J Pharm Biomed Anal, 2002, 30 (4): 1173-1179.
- [7] Joshi BV, Patil VB, Pokhar Kar VB. Compatibility studies between carbamazepine and tablet excipients using thermal and non-thermal methods. Drug Dev Ind Pharm, 2002, 28 (6): 687-694.
- [8] 杨腊虎. 热分析在药品检验中的应用. 药物分析杂志, 2003, 23, 174 (增刊): 174-177.
- [9] 辽宁省地质局中心实验室编著. 矿物差热分析. 北京: 地质出版社, 1975.
- [10] Smykatz Kloss W. Differential Thermal Analysis Application and Result in Mineralogy. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- [11] Blažek A. Thermal Analysis. Van Nostrand Reinhold Company, London, New

York, Cincinnati, Toronto, Melbourne, 1973.

- [12] [日] 须藤俊男编. 粘土矿物学. 严寿鹤等译. 北京: 地质出版社, 1981.
- [13] 神户博太郎编. 热分析. 刘振海等译. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [14] 齐林格等主编. 沉积学的进展——碳酸盐岩. 冯增昭等译. 北京: 科学出版社, 1978.
- [15] 黄克隆. 热分析方法用于碳酸盐岩石中碳酸盐矿物的定量测量. 地球化学, 1979 (4): 331-339.
- [16] 黄克隆. 热分析方法在确定碳酸盐矿物类质同象方面的应用. 地球化学, 1982 (3): 310-317.
- [17] Bowen N L. The Evolution of the Igneous Rocks. Princeton: Princeton University Press, 1928.
- [18] 陈国玺. 钙-镁-铁-锰系列碳酸盐矿物及其不同成因菱铁矿-镁菱铁矿差热曲线特征. 矿物学报, 1981 (2): 97-105.
- [19] Coats A W Redfern. Kinetic parameters from Thermogravimetric Data. Nature, 1964, 201 (4): 68.
- [20] Kissinger H E. Analysis Chemistry, 1957, 29: 1702.
- [21] 蒋引珊, 王玉洁, 徐长耀等. 热分析法研究矿物分解动力学. 长春科技大学学报, 2000, 30 (1): 90-93.

## 第9章

# 微量量热技术的应用

### 9.1 微生物的量热研究

微生物是一切肉眼看不见或看不清楚的微小生物的总称。它们是一些个体微小 ( $<0.1\text{mm}$ )、构造简单的低等生物,包括属于原核类的细菌、放线菌、支原体、立克次体、衣原体和蓝细菌,属于真核类的真菌(酵母菌和霉菌)、原生动物和显微藻类以及属于非细胞类的病毒、类病毒和朊病毒等。

#### 9.1.1 微生物的生长过程

将少量单细胞菌种接到一定容积的新鲜培养液中,在适宜条件下培养,随着细胞生长繁殖,培养液混浊度逐渐增加,定时取样测定含菌量。以培养时间为横坐标,以微生物细胞数目为纵坐标作图,可得生长曲线。生长曲线代表微生物在新的环境中生长繁殖至衰老死亡整个过程的动态变化,可分为延滞期、指数期、稳定期和衰亡期4个阶段。

#### 9.1.2 微生物生长的测量方法

微生物特别是单细胞微生物,体积很小,个体生长很难测定。因此,测定它们的生长不是依据个体的大小,而是测定群体的增加量,即群体的生长。微生物群体生长的测定方法有:直接测数法或总菌数测定法;比浊法;稀释平板计数法;液体稀释培养计数法;浓缩法;微量量热法。

微量量热法应用到微生物生长过程的测定是一种新的测定方法。它在测量中不用添加任何试剂,就能直接检测生物体系所固有的代谢热,它不用制成透明的清液,可直接测量生物体的组织和悬



浮液，而且测量完毕后，并不破坏研究对象，还可做进一步的测试。

### 9.1.3 细菌生长的热动力学性质及规律研究

应用微量量热法可测出细菌生长的热功率-时间曲线，它包含着细菌生长代谢过程的丰富信息，从而可获得以下方面的性质。

(1) 细菌指纹图谱的测定 人们在细菌的热功率-时间曲线的研究中发现，由于各个细菌种的不同，其生长代谢的方式各异，因而其热功率-时间曲线也各不相同。因此有人提出了将细菌的热功率-时间曲线作为细菌的“指纹图谱”，对细菌进行种的鉴别。其中提出较早、影响较大的是1973年Boling等用多通道Batch量热仪做的多种肠杆菌科的量热实验，在37℃、以脑心浸出液作培养基，得到了6种细菌的“指纹图谱”。不同的细菌的热功率-时间曲线区别明显，每种细菌有其独特的热功率-时间曲线，其重现性良好。之后，Wadso在经过反复的试验之后提出，用微量量热法对细菌进行鉴别是可行的，但是必须严格控制条件，即测量方法、培养基、pH、测量温度等都必须一致，才能保证有良好的重现性。国内一些学者对Boling作出的曲线进行了完善，测定了完整的热功率-时间曲线，并用量热仪在指定培养基及37℃下，测定了对人体有害的十几种细菌如大肠杆菌、葡萄球菌、弧菌等菌代谢的热谱图。

(2) 最适生长温度的确定 一般常见的微生物大都是在常温下生长，对人体寄生的细菌的最适温度与人体温度大体一致，但是有些细菌在环境条件极其恶劣的“极端环境”也能生存。例如在海洋深处的某些硫细菌可在250℃甚至在300℃的高温条件下正常生长；大多数细菌能耐0~-196℃（液氮）的任何低温。为了解细菌的特性，有必要确定最适生长温度及适用范围。

对于同一细菌在相同酸度的培养基下，通过不同温度下的热谱图测定，在指数生长期用理论模型进行处理，可得生长速率常数，然后以生长速率常数对温度作图，从曲线可得到最低生长温度、最适生长温度、最高生长温度。

一般细菌在40℃以上难于生存，它有一生长温度范围，在

30~40℃之间有一最佳的生长温度即为最适生长温度。对于最适生长温度，也可以用建立非线性方程求出，若生长速率常数  $\mu = a + bT + cT^2$   $\frac{\partial \mu}{\partial T} = 0$  可求出  $T$  值，即最适生长温度。

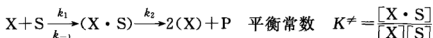
(3) 最适生长酸度的确定 一般常见的微生物大都是在中性条件下生长，对人体寄生的细菌的最适酸度 pH 值为 7.2~7.4。有一些微生物可在极端条件下生长，如氧化硫杆菌，它的一些菌株能生长在 5%~10% (0.5~1.0mol/L, pH=0.5) 的  $H_2SO_4$  中；有些耐碱的微生物如脱氮硫杆菌的生长最高 pH 值为 10。

对于同一细菌在相同温度、不同酸度的培养基中进行培养，可测得热功率-时间曲线，在指数生长期同样用理论模型进行处理，可得生长速率常数，以生长速率常数对酸度 (pH) 作图，从曲线可得到最低生长的酸度、最适生长的酸度、最高生长的酸度。

一般细菌的最适 pH 近似为 7，细菌生长有一定酸度范围，在范围之外细菌不再生长，在范围之内有一最佳生长酸度，称为最适生长酸度，可以从图中得到，也可以从  $\mu$ -pH 曲线求极值来确定。

(4) 细菌生长的热力学函数的确定 根据微生物生长的复杂特征，屈松生等首先提出了三阶段生长机理，并做了大量的实验工作及理论研究。

从动力学机理来看，该机理类似于过渡状态理论的模型，即：



式中，X 代表细菌；S 代表底物；(X · S) 代表细菌-底物复合物；2(X) 为代谢的细菌；P 为代谢产物； $k_2$  为生长速率常数。

$$\ln k_2 = E_a / RT + c \quad k_2 = (kT/h) \exp(-\Delta G^\neq / RT)$$

式中， $k$  为玻尔兹曼常数； $h$  为普朗克常数； $E_a$  为激活能。

$$\Delta G^\neq = \Delta H^\neq - T\Delta S^\neq = E_a - T\Delta S^\neq = RT \ln K^\neq$$

根据公式，可计算出生长速率常数、活化熵、活化焓和活化平衡常数，用这些参数来表征不同细菌的生长性质的差别。

微生物生长研究已取得了一些重要的进展，但如何建立能模拟生化过程的多参数热动力学模型，还有待于进一步研究开发。可以

预见这方面研究成果将为揭开生命的产生、生长、衰老和死亡的奥秘提供重要的线索。

## 9.2 中、西药物作用下的微生物的代谢过程

微量量热法可以用来检测中西药物对细菌的抑制和促进作用，同时也可以利用细菌来检测药物的杀菌或抑菌和促进效果，药物对细菌生长抑制或促进的研究及耐药性的研究是当今世界热化学研究的重大课题。

### 9.2.1 合成药物（西药）作用下细菌生长代谢的影响

药物抑制细菌的热化学研究中，最早在这方面进行工作的要算 Monk 和 Wadso，他们以大肠杆菌在 28℃，用简单盐-葡萄糖培养基（含 0.1g 酵母浸液/L）中加入 10mg 氨苄青霉素，进行热谱图的测定，约 1h 后热谱曲线受到明显影响下降到几乎接近基线；Binford 等用微量量热法研究了抗生素对细菌生长的影响，求出了细菌生长速率为零时的用药浓度即最低抑菌浓度 MIC；屈松生等研究了多种 Schiff 碱类药物对金黄色葡萄球菌和产气杆菌的抑制作用，又研究了枸杞多糖对肿瘤细胞的作用。张洪林等研究了合成新药对癌细胞、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑制作用，进一步得出生长速率常数与药物浓度之间的关系和生长速率常数为 0 时的用药浓度，即最适用药浓度。这些研究大大扩大了微量量热法的研究领域。

### 9.2.2 中草药的抑菌作用

中药是我国传统防治疾病的重要武器，我国中草药已在医疗中应用了数千年，由于中药复方有效成分的复杂性，在煎煮过程中可能生成了新的有效成分。中药抑菌有几种类型：①联合抑菌作用；②直接抑菌作用；③逆转细菌耐药。中药抑菌作用下代谢的完整的热谱曲线与合成药物抑菌相似。

### 9.2.3 中草药的促菌作用

凡能补益人体气血阴阳之不足，以增强抗病能力，消除虚弱证候的药物，称为补虚药，补益药的药理作用主要在于增强免疫功

能、提高机体的适应性,调节内分泌系统、促进物质代谢、改善心血管系统、强壮作用、加强造血功能、防治肿瘤转移等功能。

张洪林等研究了多种补益中草药(如银杏、黄芪、人参)的总提取物及其主要成分对大肠杆菌的生长代谢的影响。通过实验发现,小剂量的药物往往存在着促进效应,只是在药物超过一定浓度后才呈现出抑制作用,这与以往的研究结果有所不同。这两个方面给人们以启示:一、补益药的补益功能是在浓度较低的情况下发生的,补益药的用药量并非越多越好;二、补益药的各种成分在浓度大的时候存在着抑菌作用,随着补益药浓度的变化,其抑菌效果会发生变化。

用细菌生长模型处理生长期的热谱曲线,可得促进生长速率常数,同时还可得到产热量,用计算机拟合出促进生长速率常数、产热量与所用药物浓度的关系,可确定最佳用药量。

#### 9.2.4 细菌耐药性研究

随着药物在临床治疗和其他领域的广泛应用,细菌耐药现象日趋严重,已成为当今人类抗感染治疗中面临的最严峻挑战。为此,世界卫生组织(WHO)发布了“遏制细菌耐药性全球发展战略”倡议书,要求世界各国共同努力来遏制细菌耐药性的传播和蔓延。细菌耐药性目前已经成为全球关注的问题。细菌耐药性的产生与传播速度快且范围广,细菌耐药谱广且强度高。药物对耐药菌的临床疗效的降低或消失,对感染性疾病尤其是危重症感染患者构成威胁。从细菌来讲,呈现单一耐药到多重耐药;从药物来讲,呈现低耐药率到高耐药率,而且发展速度越来越快。运用生物热动力学理论进行细菌对中草药抗药性的研究是今后医学发展的一个重大课题。

中西药物研究已取得了一些重要的进展,也是当今热动力学研究中最为活跃的领域。①中药有效成分的分离、提纯及提纯物对细菌的抑菌和促进作用的研究和药物分子有效基团与药效之间的探索是今后几年最有前景的课题。②开展中西药物对细菌的抑制和促进作用的热动力学研究,进行药物分子有效基团与药效之间关系的探索,为筛选新的特效药及其用药量提供理论基础及新的研究方法。

## 9.3 非线性化学振荡体系研究

非线性化学作为一门新的交叉学科正在形成之中，它已经成为化学学科发展的一个新的生长点，具有广阔的应用前景。过去的几十年，非线性化学由于其奇异的动力学行为以及作为一种探索生命体内周期性现象的重要途径而备受关注。尤其是研究生命体系中物质参与的化学振荡对探索生物振荡规律，推动医药学的发展起着十分重要的作用。非线性化学无论在理论上或实验上都得到迅速发展，并取得了巨大的成绩，它引起了物理化学家和生物化学家的浓厚兴趣。

振荡体系是远离平衡态的体系。该体系对反应条件极其敏感。通常影响振荡体系的因素有各反应物的浓度，催化剂的浓度，温度，光照条件和氧气的影响等。根据各振荡反应特点，可用下列几种方法研究振荡体系。①分光光度法；②电势测定法；③电导测定法；④离子选择性电极法；⑤微量量热法。前4种方法都是根据反应的某些性质而研究振荡体系，而微量量热法可以广泛用于各种反应体系中，这种方法是具有前途的测定方法。

### 9.3.1 BZ 反应振荡体系

Belousov 和 Zhabotinski 深入研究了以金属铈离子作催化剂时，柠檬酸被  $\text{HBrO}_3$  氧化可发生化学振荡现象，后来又发现了一大批溴酸盐的类似反应，人们把这类反应称为 BZ 振荡反应。由于可用于 BZ 反应的有机底物非常多，催化剂也有多种选择，根据有机底物和催化剂类型的不同，BZ 反应可分为四种类型。①经典类 BZ 反应；②非催化类 BZ 反应；③偶合类 BZ 反应；④异相类 BZ 反应。

(1) 经典类 BZ 反应 经典类 BZ 反应是指只有一种有机底物和一种金属离子作催化剂的 BZ 反应。研究者用不同方法从不同有机底物和金属离子组成的体系来探讨振荡的行为。孙海涛等用微量量热法研究了典型 BZ 反应体系的振荡热谱行为；李和兴等研究了 3,4-二羟基苯甲酸- $\text{BrO}_3^-$ - $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  体系及丝氨酸-

$\text{BrO}_3^- \text{Mn}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4$  体系及 7 种氨基酸振荡反应。

(2) 非催化类 BZ 反应 该 BZ 反应为只有一种有机底物而不需要金属离子作催化剂的反应。高执棣等研究了间苯二酚和苯酚- $\text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$  体系；高庆宇等研究了亚氯酸盐-硫脲体系和高碘酸盐-硫脲-硫酸体系。

(3) 偶合类 BZ 反应 这类 BZ 反应是指两种或两种以上有机底物和金属离子作催化剂的体系。陶庭先等人研究了酒石酸-葡萄糖双组分有机底物的 BZ 振荡反应。

(4) 异相类 BZ 反应 异相指振荡体系不属于一个均相体系，一般指固-液相体系或液-气相体系。顾强等研究了硅胶 TLC 薄膜吸附  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  催化非均相 BZ 反应。

### 9.3.2 微生物振荡体系

石油是一种非再生的资源，由于石油是一种流体矿藏而带来其独特的开采方式。石油的开采分为一采（依靠地层能量进行自喷开采）、二采（用人工注水或注气，增补油藏能量使原油得到连续开采）、三采（依靠其他物理和化学方法进行开采）。在三采过程中，包括微生物采油。微生物提高采收率的方法是用微生物的活动及其代谢产物来提高采油量。一般认为微生物使烷烃或烯烃的长链剪断使之变成小分子物质，增加了流动性。张洪林等在这方面进行了研究。在研究过程中，发现了微生物振荡现象，称为微生物振荡体系。用微量量热法对嗜油菌在培养基（包括 Tween80 和正十二烷，正十四烷，正十六烷）中的振荡行为进行了研究。

### 9.3.3 萃取振荡体系

溶剂萃取体系一般由水相和有机相两部分构成。在水相中含有被萃取物，在有机相中含有萃取剂、稀释剂。要实现物质的液-液萃取时，进行接触的两种液体必须能形成两相。液-液萃取就是指原先溶于水相的被萃取物与有机相接触后，通过物理或化学作用部分或几乎全部地转入有机相的过程，张洪林等研究萃取过程的热效应时发现了一种新的振荡器，称为萃取振荡体系。用微量量热法对伯胺  $\text{N}_{1923}$  在氯仿液中萃取盐酸，醋酸，磷酸体系的振荡行为进行了研究。

### 9.3.4 中药参与的化学振荡体系

中药可以治疗疾病,是由于它参与人体血液循环及代谢过程。而人体中存在着许多振荡行为,如心跳、情绪、新陈代谢等。人体生病则相应的振荡波形就会发生紊乱,表现于中医就是阴阳失衡,而中药复方则可以修正这些异常的振荡,对阴阳失调的有机体进行调整。

在经典类 BZ 反应振荡体系中,可以以复方及单味中药代替有机酸,参与振荡反应,从而获得复方及单味中药的振荡波形。绘制出能显示药物特性的振荡指纹图谱。张洪林等对十几种中药的振荡行为进行了研究,记录这些振荡热谱曲线,获得了众多信息,为进一步机理研究提供了重要的参数。

在不同浓度、温度条件下,振荡体系的周期、诱导期、寿命均有一定影响,各物质在不同浓度、温度下的诱导期、周期也不同,其反应级数和活化能也不同。根据 Smoes 处理 BZ 振荡反应的方法,可获得各物质的反应级数;根据阿伦尼乌斯公式,可获得表观活化能,进而可得到描述振荡行为的数学表达式。

总之,非线性动力学控制的化学振荡体系具有典型的非线性动力学特征。振荡反应体系表现出来的非线性动力学行为和自然界中的一些复杂行为尤其使生物体系的行为非常相似,利用振荡体系进行信息处理、生物行为的模拟、制备仿生器等具有非常重要的意义。随着对非均相振荡体系的研究的进展,相信对振荡体系的应用也将取得更大的进展。

## 9.4 酶催化及胶束酶催化反应的研究

酶作为生物催化剂,其特征为:催化效率高;酶的作用具有高度的专一性;酶易失活;酶活力是受调节控制的;酶的催化活力与辅酶、辅基及金属离子有关。大部分酶的活力受其 pH、温度、酶浓度、激活剂、抑制剂等因素影响。

酶催化反应和一般化学反应一样,伴随有一定的热效应。反应量的多少与热效应的大小成正比。利用微量量热法测出反应的热功

率-时间曲线,可求得酶促反应的反应热,进一步求出酶促反应的动力学数据。

#### 9.4.1 酶催化的水溶液体系

自 20 世纪 70 年代,许多学者就开始用微量量热仪研究酶促反应动力学,并对酶促反应的热动力学研究法进行积极的探索。Huttl 和 Wolf 等应用 LKB-8700 型等温量热仪先后研究了葡萄糖氧化酶催化氧化葡萄糖和尿酶催化水解尿素等反应体系,并研究了  $\text{Cd}^{2+}$  等重金属离子对尿酶催化反应的非竞争性可逆抑制作用的热动力学。Beran 应用 2277 型热活性检测仪,采用流动混合方式并结合热动力学初始速率法研究了纤维素酶催化纤维素和纤维二糖等的连串水解反应,还研究了末端产物葡萄糖对纤维素酶的反馈抑制作用。屈松生等应用 LKB-2107 型微量量热仪先后研究了漆酶催化氧化醌类化合物、精氨酸酶催化水解 L-精氨酸,过氧化氢酶催化分解过氧化氢和黄嘌呤氧化酶催化氧化黄嘌呤等反应体系。张洪林等用 2277 型热活性检测仪对  $\alpha$ -淀粉酶催化淀粉水解反应和金属离子等因素的影响进行了研究,获得了酶催化反应的最适温度、最适酸度,筛选出对酶催化的激活剂、抑制剂并归纳出影响规律。

微量量热技术在水溶液酶促反应中的应用是广泛的,概括起来有 4 个方面的应用:确定酶促反应的类型;建立米氏常数与离子浓度的关系,并比较抑制效果;激活剂存在时,可确定激活作用的类型及比较活性效果;确定酶促反应的热动力学函数。

#### 9.4.2 非水溶液胶束酶催化反应体系

非水酶学是 20 世纪 80 年代发展起来的,传统观念认为,酶在水溶液中才能维持其催化活性结构。国内外许多学者对多种酶在非水溶液体系的酶学性质进行了深入而广泛的研究,使得该领域的理论研究和实际应用都取得了重大进展。非水酶学是在反胶束体系中进行的。

反胶束是两亲分子溶解在有机溶剂中自发形成的、热力学稳定的、光学透明的球形聚集体。从结构上讲,反胶束有一个由两亲分子的烃链组成的外壳,疏水尾指向有机溶剂,极性头指向聚集体内部形成极性腔,纳米尺寸的水溶解在极性腔中形成所谓的“小水



池”，“小水池”的微环境接近水溶液。水不溶性底物在反胶束的表面活性剂壳外的有机溶剂中，小水池中溶入酶，酶与底物在水油界面上进行反应。亲水性的酶定位在极性水腔中，周围是一个水层和一个表面活性剂层，酶可因不与有机溶剂接触而避免失活。

反胶束系统可以由一种或多种表面活性剂构成，由于单个表面活性剂能够形成反胶束的种类并不多或在某些方面存在一定的局限性，近年来有关混合反胶束体系的研究越来越多。丁二酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠(称 AOT)是一种具有双尾结构的阴离子表面活性剂，很容易形成反胶束，是反胶束中最常用的表面活性剂。另外一些研究表明在 AOT 反胶束中加入一些非离子型表面活性剂如 Tween 类、烷基聚氧乙烯醚及相对分子质量小的聚乙二醇等可显著提高酶活性。Tsai 等研究了 AOT/异辛烷/磷酸缓冲液中 AOT 浓度对假丝酵母脂肪酶(CRL)水解活力的影响；李干佐等在微浮凝胶中研究了 CL 脂肪酶催化庚酸和庚醇的酯化反应等；张洪林等用热活性检测仪研究了 AOT/Triton X-100/异辛烷反胶束体系中各因素对纤维素酶催化降解纤维素的影响；获得了最佳反应条件。

酶催化的非水溶液体系现已开始从基础研究过渡到应用研究，反胶束中的酶催化反应主要包括以下几个方面：辅酶再生；脂肪酶催化的反应；肽和氨基酸的合成；高分子材料的合成；有毒物质的降解等。

## 9.5 萃取剂的性质及溶剂萃取热动力学研究

溶剂萃取又称为液-液萃取，是一种从溶液中分离、富集、提取有用物质的有效方法，它利用溶质在两种互不相溶的液相之间的不同分配来达到分离和富集的目的。物质由一相转移到另一相是一个从溶液中或其他共存组分中分离某一化学组分的最基本的过程。

溶剂萃取作为一种常用的分离技术，具有不同于其他分离技术的特点：①不仅对常量物质，而且对微量甚至痕量物质能进行简便、完全的分离；②适应性强、选择性高、分离效果好；③可以在常温或者低温下进行，因而能耗低；④易于实现逆流操作及连续化大规模生产；⑤所需设备简单，操作方便易行。因而，作为一种优

良的分离提纯技术,溶剂萃取已经广泛应用于农业、工矿企业、环境保护、生物化学、医药及军事等行业。

萃取体系的优劣很大程度上取决于萃取剂的性能,萃取剂萃取能力主要取决于萃取剂的结构和分子的物理状态,因此研究萃取剂及萃取反应的性能显得更加重要。

### 9.5.1 萃取反应的热力学

溶剂萃取热力学主要是研究萃取反应的类型、萃取平衡以及萃取反应的热力学性质,是溶剂萃取化学的重要研究内容之一。由于其在金属分析分离中的重要性,近十几年来得到了更广泛的研究。李以圭等研究了 P507-硫酸钴-硫酸铜双金属萃取体系,提出了工作参考态法,计算得到了两相各组分的活度系数、萃取反应热力学平衡常数,从而建立了该双金属体系的热力学模型。李德谦等研究了 HPMBP 和中性有机磷(麟)类萃取剂 Cyanex4 71X (TIBPS, B) 在硝酸介质中对稀土元素 La 的萃取,计算了相关的热力学参数。于秀芳等用微量量热法研究了稀释剂对 P<sub>538</sub> 萃取 Fe(Ⅲ)的影响和 Cyanex272 对 Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)离子的萃取过程,获得了不同温度下的热力学参数及萃取反应热。

从微量量热仪的测定中可得到热功率-时间曲线,曲线下的面积代表热效应,从而可获得  $\Delta_r H_m^\ominus$  即为萃取反应热。根据萃取反应的平衡常数为  $K_{ex}$ ,利用公式  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_{ex}^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ , 就可以求出不同温度下的热力学函数  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

### 9.5.2 溶剂萃取的动力学

溶剂萃取动力学是溶剂萃取化学的重要研究内容。近年来,萃取动力学的研究有较大进展。萃取动力学研究的目的在于通过对一些慢萃取过程的考察,找出萃取速率控制步骤,寻找加速萃取过程、提高萃取效率的途径;同样由萃取反应热及活化能,获得它们之间的关联。孙思修等报道了溶剂萃取过程动力学研究(Ⅳ)——单液滴法研究萃取的速率与机理。

根据动力学的方法可获得不同温度下的正逆向反应的速率常数  $k_f$ 、 $k_b$ 。根据阿伦尼乌斯公式,可得到  $E_f$ 、 $E_b$  值。再利用公式

$\Delta_r H_m^\ominus = E_f - E_b$  求出焓变。

### 9.5.3 萃取剂的性质研究

许多萃取剂如皂化磷酸酯类萃取剂，其结构与表面活性剂分子类似，这类萃取剂在有机相中易形成反向胶束。王文清等指出，在反向胶束结构中，亲水性的极性头聚集在一起，形成胶束内核，而疏水性的碳氢链伸向有机溶剂。皂化萃取剂与表面活性剂在结构上类似，因此可以用处理非离子型表面活性剂在水中形成微乳液的方法来处理离子型表面活性剂在有机相中形成微乳液的过程。赵国玺指出，研究表明，在该体系中，反向胶束聚集数很小，一般不大于10。所以，在胶束形成过程中，物理化学性质变化不明显，但是在CMC附近，热效应有明显的变化，于秀芳等用滴定微量量热仪测定了这种能量变化，并确定CMC，根据表面活性剂的作用原理，进而计算出聚集数( $n$ )，萃取平衡常数( $K$ )及有关的热力学函数( $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ )。

总之，用这种方法获得热力学参数及萃取反应热，直观、迅速地为溶剂萃取过程的热动力学研究开辟了新的途径。对萃取剂的性质及溶剂萃取热动力学研究对萃取化学的发展产生了深远的影响。

## 9.6 化学反应的热动力学研究

对于一个化学反应，在等温等压下，其热焓变化大小正比于反应进度，热焓变化的时间变率正比于反应速率。因此，在量热体系中观察一个化学反应在等温等压下的放（吸）热速率和各种因素对它的影响，可以同时研究化学热力学和动力学，称为化学反应的热动力学研究法。它建立于量热学、化学热力学、化学动力学的基础上，通过自动量热计连续、准确地检测和记录一个化学反应（或变化过程）的热谱曲线；同时提供热力学和动力学信息。热动力学方法已在物理有机化学、生物物理化学、溶液化学、配位化学以及化学工程等领域展示出广阔的应用前景。

根据量热计的理论模型，由量热计的输出函数  $\Delta(t)$  可能获得量热计的输入函数  $W_R(t)$ ，在结合热动力学变换方程和化学反

应动力学的基本原理,可以建立起化学反应的热力学方程和热谱曲线方程,根据化学反应的热力学方程和热谱曲线方程可以建立不同的热力学研究方法。

(1) Bell-Clunie 研究法 Bell 等首先提出了热导式量热计中化学反应的“热力学方程”的概念,建立了零级、一级和二级反应的热力学方程的微分式和热谱曲线方程,在此基础上建立了几种简单级数反应的热力学研究方法,并用于多种反应的热力学研究,获得了较好的实验结果。其后,一些学者也相继建立了简单级数反应的热力学方程和热谱曲线方程,由此建立了相应的热力学研究方法。

(2) Borhardt-Daniels 研究法 Daniels 导出了液相化学反应体系的热力学速率定律,建立了简单级数反应的热力学研究方法,根据量热体系中反应的热谱曲线上的三个热谱数据即可求出反应的速率常数。

(3) 无量纲参数法 邓郁根据热力学的基本原理,得到热导式热量计中化学反应的热力学方程和热谱曲线方程。该法所用的热谱数据均为热谱图上精度最高的数据。曾宪诚分别建立了热导式量热计中一级反应,  $3/2$  级反应, 不等浓度二级反应, 等浓度三级反应和等浓度  $n$  级反应的无量纲参数数学模型。应用不可逆反应热力学的理论和方法及可逆反应热力学模型, 可建立两种可逆反应的热力学无量纲研究法(双谱法, 单谱法)。

(4) 对比进度法 刘劲松提出了化学反应热谱曲线的重建方法。根据重建的热谱曲线, 定义了化学反应的对比进度  $\Phi = x/x_{\infty}$ , 分别建立了简单级数反应、可逆反应、连串一级反应和单底物的无竞争性抑制的酶促反应的对比进度法, 已被应用于某些酶促反应的热力学研究, 并在此基础上建立了有竞争性抑制的酶促反应的对比进度法。屈松生等研究了漆酶, 过氧化氢酶等酶催化水解体系, 建立了热力学模型。张洪林等研究了淀粉酶催化体系, 获得了酶催化的最佳条件及金属离子的抑制和激活作用。

(5) 模拟热谱曲线法 为简化热力学的研究方法并扩大热力学的研究范围。曾宪诚提出了能模拟热导式量热计中热谱曲线方程的模拟热谱曲线方程。将模拟热谱曲线与实际的化学反应相结

合,可以得到用模拟热谱曲线表示的化学反应的热动力学方程。据此,又分别建立起简单级数反应,可逆反应和连串一级反应的模拟热谱曲线法。

(6) 特征参量法 曾宪诚建立了简单级数反应的特征参量法,确定了两种反应级数和速率常数的热动力学方法——多谱法和单谱法。文献进一步建立了  $m-n$  型可逆反应的特征参量法。

(7) 时间变量法 对于某些化学反应,当进行至一定程度时可能发生机理的变化而变得复杂起来,因此建立一种不需反应进行到底即可对热谱曲线进行解析的热动力学研究方法十分必要。田安民建立了适合于这种研究的时间变量法。

时间变量法的优点在于无需反应进行到底就可获得反应的速率常数,这克服了慢反应由于仪器的零点漂移所带来的误差。

(8) 自函数回归法 曾宪诚根据回归分析理论,进行拟合回归,从而求得动力学参数  $k_1$  和  $k_2$ 。对于一级反应来说应用自函数回归法可求得一级反应速率常数  $k_1$  和热动力学体系的冷却常数  $k_c$ 。该法已用来研究胶束催化乙酰苯胺碱性水解反应。

## 9.7 溶液中表面活性剂的热力学性质

表面活性剂又称界面活性剂,是一种不对称结构的两亲性有机化学试剂,一般由非极性的、亲油的碳氢链一端和极性的、亲水的一端共同构成。表面活性剂分子结构的特点是两亲性分子,只有亲油部分有足够长度的两亲性物质才具有表面活性。

表面活性剂分为:阴离子,阳离子,两性离子,非离子表面活性剂和二聚表面活性剂。

表面活性剂是一类非常重要的精细化工产品,它具有润湿、分散、乳化、增溶、起泡、消泡、洗涤、匀染、润滑、渗透、抗静电、防腐蚀、杀菌等多方面的作用和功能。

表面活性剂应用到多个领域:它除了在食品工业、造纸工业、医药工业、生命科学、化学清洗剂中应用之外,还被广泛地用于纺织、皮革、石油、塑料、橡胶、农药、化肥、涂料、染料、信息材料、金属加工、选矿、建筑、环保、消防、农业等许多领域。

(1) 在水溶液中表面活性剂的热力学性质 对于表面活性剂在水溶液中的热力学性质, 国内外学者已做了大量的研究工作, 对其性质的认识和了解已经比较深入。王毅林等对牛血清蛋白与阳离子 Gemini 表面活性剂与单链表面活性剂相互作用和在水溶液中 Gemini 表面活性剂的单/双链长对胶团焓的影响以及水溶液中表面活性剂与疏水改性聚合物之间的相互作用进行了研究。李于佐等对多种表面活性剂在不同条件下的性质进行了深入研究。

(2) 在非水溶液中表面活性剂的热力学性质 由于表面活性剂的非水溶液体系比较复杂, 除了表面活性剂具有离子型、非离子型、两性表面活性剂外, 非水溶剂也是多类的, 有极性很强易于形成氢键的溶剂, 有极性很强但不形成氢键的溶剂, 还有芳香族稍有极性溶剂, 和脂肪族烷烃非极性溶剂等。对表面活性剂水溶液体系的性质的研究, 可以用常规的测定密度、电导、黏度、界面张力等方法。由于表面活性剂在非水溶液中胶束的聚集数很小, 一般不大于 10, 以及在临界胶束浓度 (CMC) 附近物理化学性质变化不明显, 用上述常规的测定方法难以确定 CMC。但是在 CMC 附近, 热效应有明显的变化, 可以用微量量热仪来测定这种热量变化, 以确定 CMC 和胶束生成热, 在此基础上根据热力学理论, 可以计算出  $\Delta G_m^\ominus$  和  $\Delta S_m^\ominus$ 。

对非水溶液中的性质研究还是近年来开展的, 相对于水溶液研究, 对其性质的认识和了解甚少。T. Nakano 等对表面活性剂混合烃/碳氟化合物体系进行了热力学研究。X. Wang 等研究了阳离子 Gemini 表面活性剂相互的疏水改性作用。M. Salim Akhter 等研究了醇和有机添加剂对临界胶束浓度的非水胶束溶液的影响。张洪林等用微量量热法研究了表面活性剂在 DMA, DMF/长链醇体系中的 CMC 和热力学函数。

对非水溶液中表面活性剂的物理化学性质的研究逐渐深入, 实际应用越来越受到重视。关于在非水介质中的应用, 可从两个方面来看其重要性: 其一是农药微乳液推广方面, 在农药中有数以百计原药, 既不溶于二甲苯, 又不溶于水, 它们以粉剂或可湿性粉剂进行使用, 其杀虫效率低又污染环境。例如阿维菌素、腈虫脒、甲基阿维盐和噁虫嗪等高效农药只能溶于极性有机溶剂, 然

后才能开展它们的微乳液配方体系研究。其二是胶束酶催化方面,对于底物不溶于水的纤维素降解反应而言,为了增强纤维素酶的活性,张洪林等在 AOT/异辛烷反胶束体系中加入非离子表面活性剂 Triton X-100 进行纤维素降解实验。结果表明在 AOT 中加入非离子表面活性剂 Triton X-100 可以使纤维素酶的活性得到提高。

表面活性剂的微量量热法研究有助于从能量角度研究溶剂与表面活性剂之间的相互作用,以有助于探求溶剂与表面活性剂相互作用的本质。

## 9.8 蛋白质模型分子溶液体系的热力学性质研究

蛋白质是主要的生命基础物质之一,是由多种氨基酸结合而成的有机高分子化合物。它是一切生物体的重要组成成分,是生物体形态结构和生命活动的物质基础。细胞内除水外,其余 80% 的物质是蛋白质,蛋白质在生命现象和生命过程中起着决定性的作用。它们表现在促进食物消化、促进和调节各种细胞代谢、协调肌肉运动、转运和储存许多小分子和离子、机械支持、免疫防护、激发和传递神经冲动以及控制生长、繁殖等生理功能。最近的分子生物学研究表明,在细胞膜的通透性、高等动物的记忆活动等方面,蛋白质都起着十分重要的作用。

天然蛋白质的功能都是由其特定的三维空间结构决定的。蛋白质多肽折叠是整个基因表达过程的最后一步。天然蛋白质由氨基酸残基按细胞机制自然聚集形成线形多肽链,再折叠成独特的三维构型,有确定的构象。蛋白质构象的稳定性取决于各种专一性和非专一性作用力(包括静电力、范德华力、盐键、氢键、疏水键等)及其协同性。

研究蛋白质的热力学稳定性及其解折叠行为通常有三种方法:第一种方法,进行某一类蛋白质结构等一般特征的研究;第二种方法,通过监测随着溶剂组成的显著变化,蛋白质性质的变化,进行蛋白质稳定性的水化效应的研究;第三种方法是通过对模型化合物的研究来探讨溶剂化对蛋白质性质的贡献。其中第三种方法近些年

来得到了极为广泛的应用。

溶质-溶质相互作用，溶剂化与溶质-溶质相互作用是溶液热力学性质研究的两个主要方面。溶剂化作用是由于溶剂-溶质之间存在分子间力和专一性作用力，溶质-溶剂相互作用一般情况下可用 van der Waals 力来描述。

Wegrzyn 等用过量焓方法对几种氨基酸分子的异系相互作用进行了研究，并用 SWAG 的基团贡献法对其作用机制进行了讨论。Palecz 等研究了氨基酸水溶液与一些 1-烷基醇间的焓相互作用，并测量了甘氨酸在  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中的溶解热。林瑞森等研究了氨基酸与尿素及其衍生物在水溶液中相互作用的热力学性质，发现氨基酸的两性离子部分的异系焓相互作用系数具有不同的贡献；研究了氨基酸在水-DMF、水-乙醇混合溶剂中的焓和体积相互作用，及其非水溶液中溶质-溶剂相互作用的热力学性质，获得了令人满意的结果。张洪林等研究了不同氨基酸与山梨糖、果糖分子之间的异系焓相互作用，说明了糖分子中羟基的个数以及所在位置决定了焓对作用系数的大小和研究了不同氨基酸与杂环化合物以及嘧啶、甲基嘧啶分子之间的焓相互作用，得到了一些有意义的结论。

卢雁等研究了丁氨酸与酰胺在水溶液中的焓相互作用和测定了带有不同侧链的氨基酸在碱金属卤化物的水溶液中的溶解焓，讨论了焓对作用参数对电解质的离子大小的依赖关系。Kent 等测定了几种 *N*-乙酰基酰胺在 DMF 中的稀释焓，给出了溶质的焓相互作用系数，发现在水及 DMF 中氨基酸的相互作用性质有明显的差别。

水溶液中不同溶质分子的相互作用，可以通过测定过量焓，分析得到异系焓作用系数（又称交叉焓作用系数）。常见的实验方法有溶解焓方法和流动量热法等。溶解焓方法是通过测量溶质在含另一种溶质的水溶液中溶解过程的焓变，用过量焓理论分析得到这两种溶质的交叉焓作用系数。流动量热法则主要是直接测定不同溶质水溶液各种过程的过程焓，用 McMillon-Mayer 理论进行数据处理获得不同溶质分子间的焓相互作用信息。



## 9.9 热力学数据的确定及在工农业方面的应用

(1) 热力学数据的测定 纯物质的热力学数据的测定是量热技术重要的应用领域之一。常用量热计测定化学反应的热效应,即等压热效应和等容热效应。这类热量一般是在氧弹中进行的。在测定热效应时,使物质在量热仪中做绝热变化,从量热仪的温度改变,可以计算出从量热仪中取出或加上多少热才能恢复到始态的温度,所得结果为等温变化中的热效应。对于等温等压下化合物的生成焓,有机化合物的燃烧焓可以用此法进行测定。

对于纯物质及化学反应的精确测定,要用到精密测量的仪器,谭志诚自制出的低温测量仪可以测定从低温到高温各温度范围内的比热容  $C_p$  以及在各相点的可逆相变潜热,可以从热力学第三定律直接求出纯物质的规定熵。更低温度范围内的热力学函数值通常用 Debye 比热公式计算出来。同时,从物质的规定焓和规定熵的数值,还可以获得纯物质的自由能。

各种物质的相变潜热、稀释热、溶解热、混合热及吸附热等物理过程的热效应,化学分析涉及的酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应和配位反应等,也可以用量热法测定出来。有些化学反应不能进行到底,这时也可以从反应的热谱曲线中获得有关反应热的信息,还可得出有关熵变,并求出反应的热力学函数。

对于一些复盐,也可以用量热技术求出它们的生成热。不过,这种测定比较复杂,要用到热力学循环法,利用盖斯定律计算而得到生成热。由于这类物质的结构复杂,有许多学者在不断探索并测定,做了很有意义的工作。

量热技术的另一重要应用是测定各种能源原料的发热量。这些原料有原油及天然气、石油工业的系列产品,如汽油、煤油、柴油、液化石油油及其他燃料等,各不同产地的煤。这些产品发热量的测定在鉴定原料质量高低或判断产品是否合格上可以提供重要依据。

(2) 化学工程方面的应用 微量量热技术在化学工程中用来测试多种物质材料的质量,安全性和储藏寿命等。它可用于监测不同

物质的氧化、水解、分解有关的自发退化变质，被用来分析经常发生于高分子和金属等物质中的老化过程和慢松弛现象，还可用来检测非常慢的物理或化学变化过程。这些变化在产品长期储藏过程中具有重要的作用，例如可燃物与电池的寿命问题。

在化工、冶金等工业生产中，在建立一套生产装置前，都必须进行工程设计，而设计时最基本的内容就是对整个工艺流程进行仔细的物质衡算和能量衡算。在进行能量衡算时，则要有关的化学反应的焓变、原料及产物的比热容、相变潜热等各类数据。因此，测定的这些热力学数据是很有用的。因此，它已成为化学工程中一种有效的研究手段。在这方面，国内外研究者做了大量工作。Grav-elle 长期以来从事吸附过程的热动力学研究，为筛选催化剂提供了一条有效的方法。宋昭华等应用 LKB 生物活性检测仪测定了电池的自放电效率，从而预测了储存寿命。胡荣祖用 Calret 量热仪研究了炸药的稀释结晶过程动力学，为研究炸药结晶工艺提供了大量信息。屈松生建立了用热动力学方法研究间歇反应器中单底物酶促反应的数学模型，讨论了产物竞争性抑制作用对这些模型的影响。

(3) 农业方面的应用 植物生长过程的热动力学研究涉及种子萌发过程，植物部分组织和整株植物的生长过程中总会伴随着物质和能量的转化，用微量量热仪测定植物生长的热功率-时间曲线将有助于认识植物生长的内存机制及其影响因素。屈松生等应用自制的热导式微量量热仪，测定了一些稻种、树种的萌发热功率-时间曲线，并研究了预干燥、萌发方式、温度、植物激素及金属离子对稻种萌发的影响。张洪林等用 2277 热活性检测仪测定了蔬菜种子的萌发过程及激光诱导对蔬菜种子萌发生长的影响，为筛选和培养优良种子提供了一种新的方法。

## 参 考 文 献

- [1] 高培基等编著. 微生物生长与发酵工程. 济南: 山东大学出版社, 1990.
- [2] 沈萍. 微生物学. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [3] Boling C A, et al. Nature (London), 1973, 241: 472.

- [4] Wadso I, Spink C. *Biochem Anal*, 1976, 23: 1.
- [5] Zhang Honglin, Liu Yongjun, Sun Haitao. *Thermochimica Acta*, 1993, 216: 19.
- [6] 张洪林, 刘永军, 南照东等. *生物工程学报*, 1994, 10 (4): 333.
- [7] 谢昌礼, 屈松生等. *物理化学学报*, 1989, 5: 608.
- [8] Binford J S, Binford L F, Aadler P A. *Amer J Clin Pathol*, 1973, 59: 86.
- [9] 刘义, 冯英, 屈松生等. *化学学报*, 1996, 54: 1170.
- [10] Zhang Honglin, Liu Yongjun, Nan Zhaodong, Sun Haitao. *Chinese Journal of Biotechnology*, 1994, 4: 164.
- [11] 王彩萍, 卢海峰, 张洪林, 康戈莉. *应用化学*, 2006, 23 (8): 942.
- [12] Yu Xiufang, Zhang Honglin, Li Zhiping. *Journal of Thermal Analysis*, 1997, 50: 499.
- [13] Murray BE. *J Infect Dis*, 1991, 163: 1185.
- [14] [比] 普里戈金 I, 尼可里斯 G. 非平衡系统的自组织. 徐锡申等译. 北京: 科学出版社, 1986.
- [15] Sun Hatao, Wang X, Liu Yongjun, Nan Zhaodong, Zhang Honglin. *J Therm Anal Cal*, 1999, 58: 117.
- [16] 李宗孝, 原春兰. *科学通报*, 1993, 2: 191.
- [17] 高执棣, 刘君利, 韩德刚等. *物理化学学报*, 1993, 2: 218.
- [18] 高庆宇, 李保民, 孙康等. *物理化学学报*, 2001, 3: 257.
- [19] 陶庭先, 王雪, 王胜, 吴之传. *安徽机电学院学报*, 2002, 4: 7.
- [20] 顾强, 邹爱华, 王永, 袁春伟. *化学学报*, 2004, 6 (2): 131.
- [21] Zhang Honglin, Yu Xiufang, Yu Li, et al. *J Therm Anal and Cal*, 2001, 65: 755.
- [22] Zhang Honglin, Yu Xiufang, Lu Chengxue, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, 2003, 21 (1): 36.
- [23] 高桂兰, 付士林, 孔哲, 王建涛, 张洪林. *化学学报*, 2007, 18: 1970.
- [24] Oehls Clager K, Huttli R, Wolf G, et al. *Thermochim Acta*, 1996, 271: 41.
- [25] Beran M, Paulicek V. *J Them Anal*, 1992, 38: 1979.
- [26] Liang Yi, Wang Cunxin, Wu Dingquan, et al. *Thermochim Acta*, 1995, 286: 17.
- [27] Zhang Honglin, Yu Xiufang, Nie Yi, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, 2003, 21: 1466.
- [28] Tsai S W, Lee Y P, Chang C L. *Biocatal Biotransform*, 1995, 13: 89.
- [29] 周国伟, 李干佐, 李越中等. *化学学报*, 2001, 59 (30): 344.
- [30] 杨淑娟, 孔长青, 张可, 毕红艳, 李晶, 张洪林. *化学学报*, 2010, 68 (9): 839.
- [31] 徐光宪, 王文清, 吴谨光等. *萃取化学原理*. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- [32] 李继定, 李以圭, 陆九芳等. *化工学报*, 1990, 1: 66.
- [33] 贾琼, 李德谦. *分析化学*, 2004, 11: 1459.
- [34] Yu Xiufang, Gu Guohua, Fu Xun, Su Benyin, Zhang Honglin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2001, 5: 939.

- [35] 孙思修等. 无机化学学报, 1986, 2: 49.
- [36] 沈兴海, 王文清, 高宏成. 铀矿冶, 1994, 3: 165.
- [37] 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- [38] 于秀芳, 吴莉莉, 张洪林. 应用化学, 2002, 3: 263.
- [39] Bell R P. Proc Roy Soc A, 1951, 212: 16.
- [40] Borchardt H J, Daniels F. J Am Chem Soc, 1957, 79: 41.
- [41] 邓郁. 高等学校化学学报, 1985, 7: 621.
- [42] 曾宪诚, 刘清华, 邓郁. 高等学校化学学报, 1992, 13: 394.
- [43] 刘劲松, 曾宪诚, 邓郁, 田安民. 高等学校化学学报, 1993, 14: 853.
- [44] Wang Z Y, Wang C X, Qu S S. Thermochim Acta, 2000, 360: 141.
- [45] Zhang Honglin, Yu Xiufang, Nie Yi, Liu Xiaojing, Zhang Gang. Chinese Journal of Chemistry, 2003, 21: 1466.
- [46] Zeng Xiancheng, Zhang Yuanqin, Tian Anmin. Thermochim Acta, 1997, 293: 171.
- [47] 曾宪诚, 张元勤, 胡启山, 田安民. 化学学报, 1998, 56: 13.
- [48] 田安民, 秦自明, 曾宪诚, 邓郁. 高等学校化学学报, 1981, 2: 244.
- [49] 曾宪诚, 孟祥光, 张元勤, 陈尼助, 秦自明. 高等学校化学学报, 1997, 18: 581.
- [50] Yajuan Li, Xiaoyong Wang, Yilin Wang. J Phys Chem B, 2006, 110: 8499.
- [51] 安娅, 徐军, 张晋, 胡长刚, 李千佐. 中国科学 (B), 2006, 3: 234.
- [52] Nakano T, Sugihara G, Nakashima T, Yu S. Langmuir, 2002, 18: 8777.
- [53] Wang X, Li Y, Wang J, Wang Y, Ye J, Yan H. J Phys Chem B, 2005, 109: 12850.
- [54] Salim Akhter M, Sadeq M Alawi. Colloids and Surfaces A, 2000, 175: 311.
- [55] Hong-Lin Zhang, Zhe Kong, Yong-Mei Yan, Gan-Zuo Li, Li Yu. J Chem Eng Data, 2008, 53: 327.
- [56] 杨淑娟, 孔长青, 张可, 毕红艳, 李晶, 张洪林. 化学学报, 2010, 68 (9): 839.
- [57] Wegrzyn T F, Watson L D, Hedwig G R. J Solution Chem, 1984, 4: 233.
- [58] Bartłomiej Palecz. Thermochim Acta, 2005, 435: 99.
- [59] 邵爽, 胡新根, 林瑞森. 化学学报, 2000, 10: 1240.
- [60] Huaji Liu, Ruisen Lin, Honglin Zhang. J Chem Eng Data, 2004, 3: 416.
- [61] Yan Lu, Wei Xie, Jinsuo Lu. Thermochimica Acta, 2002, 385: 1.
- [62] Kent H E, Lilley T H, Milburn P J, Bloemendal M., Somsen G. J Solution Chem, 1984, 2: 101.
- [63] 谭志诚. 化学学报, 1978, 6: 511.
- [64] Gravelle P C, Catal Rev Sic Eng, 1997, 16: 37.
- [65] 宋昭华, 谢昌礼, 屈松生等. 武汉大学学报, 1988, 2: 78.
- [66] 宁斌科, 杨正权, 胡荣祖等. 火炸药学报, 2000, 1: 65.
- [67] 梁毅, 汪存信, 屈松生等. 化工学报, 1997, 48 (1): 102.
- [68] 汪存信, 宋昭华, 熊文高, 屈松生. 物理化学学报, 1991, 7: 5.
- [69] 刘永军, 孙海涛, 张洪林等. 应用激光, 1995, 15 (2): 83.

## 第10章

# DSC 的检定规程和 TG 的行业标准

### 10.1 DSC 的检定规程

#### 10.1.1 DSC 的检定指标

差示扫描量热仪 (DSC) 的技术指标如表 10-1 所列。

表 10-1 DSC 技术指标<sup>[1]</sup>

序号	检测项目	级 别		
		A 级	B 级	C 级
1	基线噪声(50~500℃)/mW	0.2	0.4	0.6
2	基线漂移(50~500℃)/mW	1.0	2.0	2.5
3	程序升温重复性/%	1	2	3
4	程序升温速率偏差/%	<10	<15	<20
5	周期升降温重复性/℃	0.5	1.0	3.0
6	分辨率	100	96	90
7	温度的偏差/℃	2	3	6
8	热量重复性/%	2	4	8
9	热量偏差/%	3	5	10

(1) 基线噪声和基线漂移的检定 取两个带盖的空铝皿, 分别放在试样支持器和参比物支持器上。设置氮气流量为 50mL/min, 量程为 5mW, 从室温加热到 50℃, 恒温到基线稳定后开始加热, 以 10℃/min 升温速率程序升温到 500℃, 记录 DSC 基线, 计算噪声和偏移量, 其结果应符合表 10-1 中的序号 1 和 2 的规定。

(2) 程序升温重复性的检定 按上述的操作, 基线在 50℃ 稳

定后开始程序升温,从 80℃ 开始,用秒表计时,每分钟记录一次温度,共记 11 次,再重复测两遍,按式(10-1) 求出相应时间的最大相对极差:

$$\Delta T = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{\bar{T}} \quad (10-1)$$

式中,  $\Delta T$  为最大相对极差;  $T_{\max}$  为相应时间的最高温度,℃;  $T_{\min}$  为相应时间的最低温度,℃;  $\bar{T}$  为相应时间的平均温度,℃。

结果应符合表 10-1 中的序号 3 的规定。

(3) 程序升温速率的检定 根据程序升温重复性检定的操作记录,按式(10-2) 计算其升温速率的误差

$$\Delta\beta = \frac{\frac{T_{10} - T_0}{t} - \beta}{\beta} \quad (10-2)$$

式中,  $\Delta\beta$  为升温速率误差,%;  $T_{10}$  为第 10min 时的温度,℃;  $T_0$  为开始用秒表记时时温度,℃;  $t$  为 10min;  $\beta$  为升温速率,℃/min。

重复上述方法,再分别测试升温速率为 2℃/min, 5℃/min, 20℃/min 的速率误差,检定结果应符合表 10-1 中的序号 4 的规定。

(4) 周期升、降温度重复性检定 取标准物质钢约 3~5mg,称准到 0.01mg,装入铝皿内,放到试样支持器上,设置量程为 40mW,升温速率为 10℃/min,加热到 200℃,记录钢的熔融温度,然后以 10℃/min 速率降温到 100℃,记录凝固温度,按此方法再重复检定一遍(参比物和试样均不更换),熔融温度和凝固温度检定结果应符合表 10-1 中的序号 5 的规定。

注意:无制冷系统的 DSC,只检定熔点的重复性。

(5) 分辨率检定 取标准物质 Pb 约 5mg、KNO<sub>3</sub> 约 2mg,分别称准到 0.01mg,装入铝皿内,放到试样支持器上,设置量程为 40mW,在 290℃ 时恒温 5min,然后以 2℃/min 升温速率加热到 350℃,Pb 及 KNO<sub>3</sub> 的熔融峰示于图 10-1 中,两峰的分辨率按式(10-3) 计算:

$$R = 100 \times (1 - y/y_1) \quad (10-3)$$

式中,  $R$  为分辨率;  $y$  为在两个峰范围内, 从基线到 DSC 曲线之间的最小距离, mm;  $y_1$  为 Pb 峰的高度, mm。

结果应符合表 10-1 中的序号 6 的规定。

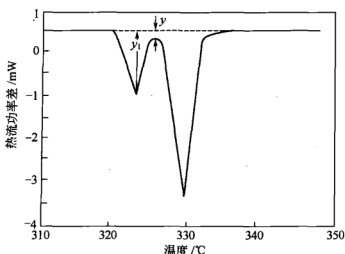


图 10-1 Pb 及  $\text{KNO}_3$  的熔融峰

(6) 温度偏差的检定 参照表 10-2 取样量, 取钢约 3mg, 称准到 0.01mg, 装入铝皿内, 并且放入到试样支持器内, 设置量程为 40mW, 在 120℃ 恒温 5min, 以 10℃/min 的升温速率加温到 180℃, 记录熔融温度及熔融热, 再重新称取钢, 按上述方法测一遍, 从而计算出检定的温度和热量误差。

检定温度偏差的计算

$$\Delta T = T_e - T_s \quad (10-4)$$

式中,  $\Delta T$  为检定温度偏差, ℃;  $T_e$  为测得标准物质的熔融温度, ℃;  $T_s$  为标准物质的熔融温度, ℃。

上述结果应符合表 10-1 中的序号 7 的规定。

注意: 仪器按日常使用的温度范围内任选其中两种标准物质进行检定。

(7) 检定单位质量的热量变化  $\Delta Q$  (对于钢的熔融状态来说即单位质量的熔融热, J/g) 重复性 按式(10-5) 计算:

$$\frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q} \quad (10-5)$$

式中,  $\Delta Q_1$ ,  $\Delta Q_2$  分别为第 1 次及第 2 次测得标准物质单位质

量的热量变化  $\Delta Q$ , J/g;  $\overline{\Delta Q}$  为两次平均单位质量的热量变化  $\Delta Q$ , J/g。

上述结果应符合表 10-1 中的序号 8 的规定。

(8) 检定单位质量的热量变化  $\Delta Q$  的偏差 按式(10-6) 计算:

$$\frac{\Delta Q - \Delta Q_s}{\Delta Q_s} \quad (10-6)$$

式中,  $\Delta Q_s$  为标准物质的单位质量的热量变化即熔融热, J/g;  $\Delta Q$  为被测标准物质的单位质量的热量变化即熔融热, J/g。

上述结果应符合本规程表 10-1 中的序号 9 的规定。

(9) 参照表 10-2 中的取样量及升温范围, 根据需要按上述方法测量 Sn, Pb, Zn 的熔融温度及熔融热, 其结果应符合表 10-1 中的序号 7~9 的规定。

表 10-2 标准物质的取样量及升温范围

名 称	取样量/mg	升温范围/℃
铟(In)	3~4	120~180
锡(Sn)	2~3	200~260
铅(Pb)	4~5	290~350
锌(Zn)	1~2	380~450

### 10.1.2 DSC 的检定环境和条件

(1) 环境温度 15~30℃, 温度波动幅度  $\leq 1^\circ\text{C}/\text{h}$ , 仪器不应有气流及热源, 不受阳光直接照射。

(2) 环境湿度  $\text{RH} < 75\%$ 。

(3) 供电电源 220V  $\pm$  22V, 频率 50Hz  $\pm$  1Hz, 供电电路中无强电磁干扰源。

(4) 安装要求仪器置于平稳而牢固的工作台上, 无影响仪器正常工作的震源; 室内应有良好的排风设备, 不应有易燃、易爆物及腐蚀性气体。

(5) 检定设备及标准物质

① 分析天平 分度值为 0.01mg;

② 秒表 分辨率小于 0.01s;

③ 氮气 纯度为 99.999%。



④ 标准物质 In、Sn、Pb、Zn、和  $\text{KNO}_3$  (应该使用经国家计量行政部门批准颁布, 具有溯源性的标准物质)。

## 10.2 TG 的行业标准

### (1) 热重单元

① 零点漂移量 (即常温基线漂移测试) 热重分析仪中的天平调好平衡后, 连续采样不少于 1h; 零点漂移量为上皿式不大于  $50\mu\text{g}$ , 下皿式不大于  $15\mu\text{g}$ 。

② 天平的线性误差不超过  $\pm 2\%$ 。

③ 重复性误差不大于  $\pm 1\%$ 。

④ 量程误差不超过  $\pm 1\%$ 。

### (2) 温度程序控制单元

① 恒温控制精度不超过  $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

② 升、降温速率小于或等于  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  时, 升、降温曲线应光滑。

(3) 热重基线漂移 热重基线漂移量: 上皿式仪器不大于  $250\mu\text{g}$ , 下皿式仪器不大于  $30\mu\text{g}$ 。

(4) 静态常压空气中草酸钙 TG 曲线 草酸钙的理论失重率见表 10-3。

表 10-3 草酸钙的理论失重率

失去( $\text{H}_2\text{O}$ ) /%	失去( $\text{CO}$ ) /%	失去( $\text{CO}_2$ ) /%	总失重率 /%
12.23	19.16	30.11	61.59

TG 曲线各次失重率与理论失重率之差不大于  $\pm 2\%$ ; 总的失重率与理论失重率之差不大于  $\pm 4\%$ 。

(5) 温度标定 用标准磁性物质如镍, 坡莫诺姆 3、坡莫诺姆 5 等的失重曲线的外推起始温度标定仪器, 其误差不大于  $4^\circ\text{C}$ 。

(6) 流动氮气中草酸钙 TG 曲线 要求 TG 曲线漂移与静态常压空气条件下相当。

(7) 仪器绝缘电阻与绝缘强度

① 仪器的电源相、中线与机壳间绝缘电阻不小于 20MΩ;

② 仪器的电源相、中线与机壳间应承受 50Hz 交流电压 1500V, 历时 1min 无击穿现象。

(8) 泄漏电流 在仪器电源的每个极与机壳间施加 1.1 倍的工作电压时, 泄漏电流不大于 5mA。

(9) 抗运输环境性能 仪器运输、运输储运应符合 ZBY002 中温、高温、连续冲击试验的要求, 其中高温选用 55℃, 低温选用 -40℃。

(10) 成套性 成套仪器包括主机, 配套产品, 附件以及标准物质等。

### (11) 试验方法

#### ① 热重单元

a. 零点漂移: 天平调平衡, 预热 1h 后, 上皿式仪器热重量程为 2mg, 下皿式仪器热重量程为 0.1mg, 在室温变化不大于 2℃ 时, 连续 1h 测量零点变化。

b. 线性误差: 用带修正值的 100mg 砝码校正量程, 在称量中逐个加入五枚带修正值的 20mg 砝码, 分别记录测量值。按式(10-7) 计算线性误差:

$$\delta_x = \frac{a_n - a_{n0}}{R} \quad (10-7)$$

式中,  $\delta_x$  为线性误差;  $a_n$  为每次加減砝码后实际指示值, mg;  $a_{n0}$  为每次加带修正值的砝码值, mg;  $R$  为热量量程, mg。

c. 重复性误差: 热重量程为 50mg 挡, 在称盘中加入带修正值的 20mg 砝码, 重复测量 6 次, 按式(10-8) 计算标准偏差:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^6 (b_n - \bar{b}_n)^2}{6-1}} \quad (10-8)$$

式中,  $S$  为标准偏差;  $\bar{b}_n$  为 6 次测量值的平均值, mg;  $b_n$  为每次测量值, mg。

按式(10-9) 计算相对标准偏差:

$$cV = \frac{S}{\bar{b}_n} \quad (10-9)$$

式中,  $cV$  为相对标准偏差。

d. 量程误差: 用二等 10mg 砝码校准量程, 然后依次在常用各挡分别加入与量程对应之二等砝码, 记录测量值, 按式(10-10)计算量程误差:

$$\delta_L = \frac{R - c_n}{R} \quad (10-10)$$

式中,  $\delta_L$  为热量量程误差;  $c_n$  为各次测量值, mg;  $R$  为热量量程, mg。

## ② 温度程序控制单元

a. 恒温精度: 炉子温度升至 500℃ 恒温, 在室温变化不大于 ±2% (℃) 时, 连续 1h 用 4 位半数字电压表测量, 每隔 10min 读数, 计算精度。

b. 升、降温试验: 任选三挡, 以小于或等于 20℃/min 的速率在全量程作升、降、恒温试验并记录。

③ 热重基线漂移 上皿式仪器热重量程为 2mg, 下皿式仪器热重量程为 0.1mg, 升温速率为 10℃/min 进行试验; 在全温区连续记录热重输出变化。

④ 静态常压空气中草酸钙 TG 曲线 准确称取 10mg ± 0.01mg 未经风化的分析纯草酸钙 ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 热重量程为 10mg, 升温速率为 10℃/min, 记录曲线, 并计算结果。

⑤ 温度标定 任取一种标准磁性物质 10~100mg, 热重量程为 5mg, 天平内充静态氮气, 升温速率为 10℃/min, 在天平的上方或下方设置磁铁, 作热重试验 (图 10-2), 重复升温测量 3 次, 读取每次外推起始温度  $T_n$ , 计算平均值, 按式(10-11) 计算外推起始温度误差。

$$\delta_T = \frac{\bar{T}_n - T_e}{T_e} \quad (10-11)$$

式中,  $\delta_T$  为外推起始温度的误差;  $T_e$  为外推起始温度的标准值, ℃;  $\bar{T}_n$  为 3 次测量外推起始温度的平均值, ℃。

笔者注: 磁性物质随着温度的升高而失去磁性, 称为居里点转变温度, 但是这个转变温度不是突变的, 而是有一个微小的温度区

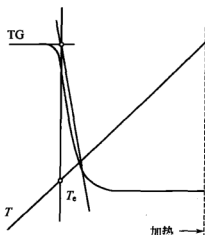


图 10-2 磁性物质标定仪器温度的特征点图

间，因此存在一个取这个温度区间的外推起始温度、中间温度、外推后沿温度中的哪一点作为磁性物质的居里点转变温度比较适宜，这个取磁性物质居里点外推起始温度的方法与大多热分析仪器厂取外推后沿温度的方法不相同。

⑥ 流动氮气中草酸钙 TG 分析曲线 取 10mg 未经风化的分析纯草酸钙 ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 试样，热重量程为 10mg，升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温前通入流动高纯氮 (99.99%)，调整进气流速度 (稳定在  $50\text{mL}/\text{min} \pm 1\text{mL}/\text{min}$ ) 使仪器的热重零点漂移 1h 内小于  $50\mu\text{g}$ ，然后进行升温试验，观察曲线。

#### ⑦ 绝缘电阻与绝缘强度试验

a. 在仪器的电源相、中线与机壳之间施加 500V 直流试验电压，稳定 5s 后测量绝缘电阻。

b. 用 0.25kV · A 高压试验台，在电源相、中线与机壳之间施加 1500V 电压，历时 1min。

⑧ 泄漏电流试验 将仪器置于工作台上，经隔离变压器使其在 1.1 倍的工作电压下工作，直到仪器温度趋于平衡，测电源的每个极与机壳之间的泄漏电流。

#### ⑨ 热重分析仪的正常工作条件

a. 环境温度： $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 。

b. 相对湿度：不大于 75%。

c. 电源：电压为交流单相  $220\text{V}\pm 22\text{V}$ ；电压交流三相  $380\text{V}\pm 38\text{V}$ ；频率  $50\text{Hz}\pm 0.5\text{Hz}$ 。

d. 仪器附近无影响正常工作的振源或电磁场干扰源。

e. 仪器不得受日光直接照射。

## 参 考 文 献

- [1] 国家质量技术监督局编. 中华人民共和国国家计量检定规程 JJG 936—98. 1999.
- [2] 中华人民共和国机械工业部发布. 中华人民共和国机械行业标准 JB/T 7405—94, 热天平. 1995.